

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

TOM III — ~~ZESZYT-1~~

COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

VOLUME III — ~~FASCICULE-1~~

3

WARSZAWA 1927/1928

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

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

22806

4. 273

COMPTES RENDUS DES SEANCES
DE LA SOCIETE POLONNE DE PHYSIQUE

WOLNY J. - 1910

SPIS RZECZY

TOMU III

TABLE DES MATIÈRES

TOME III

ZESZYT 1 — FASCICULE 1

Strona
Page

<i>Leopold Infeld.</i> O pomiarach przestrzenno-czasowych w fizyce klasycznej i teorii względności (Część I). — Sur la mesure du temps et la mesure de l'espace dans la Physique classique et dans la théorie de la relativité (I-e partie) . . .	5
<i>Marja Asterblumówna.</i> O czasie zaniku świecenia w parze rtęci. — Sur la durée de la luminescence retardée dans la vapeur de mercure	17
<i>Henryk Niewodniczański.</i> O fluorescencji pary rtęci. — On the Fluorescence of Mercury Vapour	31
<i>A. Soltan i S. Szczeniowski.</i> Charakterystyka czułości kilku emulsyj fotograficznych. — Caractéristiques de sensibilité de quelques émulsions photographiques	55
<i>Marja Pietruszyńska.</i> O zanikaniu świecenia opóźnionego w powietrzu. — Sur l'extinction de la luminescence retardée dans l'air	61
<i>Marja Asterblumówna.</i> O gaśnięciu pasm tła ciągłego widma pary rtęci. — Sur l'extinction du fond continu dans le spectre de la vapeur de mercure . . .	79

ZESZYT 2 — FASCICULE 2

<i>K. Masłowski i H. Regulski.</i> O powstawaniu azotku cynku w łuku elektrycznym. — Sur la formation de l'azoture de zinc dans l'arc électrique	87
<i>Michał Pawłow.</i> O absorpcji gazów podczas wyładowań elektrycznych. — Sur l'absorption des gaz pendant les décharges électriques	101
<i>Leopold Infeld.</i> O pomiarach przestrzenno-czasowych w fizyce klasycznej i w teorii względności (Część II). — Sur la mesure du temps et la mesure de l'espace dans la physique classique et dans la théorie de la relativité (II-e partie). . .	117
<i>Irena Bobrówna.</i> Badanie emulsji fotograficznej zapomocą promieni Roentgena. — Étude de l'émulsion photographique au moyen des rayons X.	131

<i>Henryk Jeżewski.</i> Wpływ rtęci na widmo ciągłe wodoru. — Influence des vapeurs du mercure sur le spectre continu d'hydrogène.	161
<i>Aleksander Jabłoński.</i> O widmach absorpcji i fluorescencji pary kadmu. — Sur les spectres d'absorption et de fluorescence de la vapeur de cadmium	175
<i>Jerzy Starkiewicz.</i> Fotoluminescencje glicerynowych roztworów eskuliny w temperaturach od -180°C do $+20^{\circ}\text{C}$. — La photoluminescence des solutions glycériques de l'esculine aux températures de -180°C à $+20^{\circ}\text{C}$	193

ZESZYT 3 — FASCICULE 3

<i>Mikołaj Dziedzicki.</i> O powstawaniu i widmie wodorku rtęci. — Sur la formation et le spectre de l'hydrure de mercure	207
<i>S. Kalandyk, L. Kozłowski i T. Tucholski.</i> Widma metali w eksplodujących gazach. — Die Metallspektren in Explosionsgasgemischen.	241
<i>Konstanty Narkiewicz-Jodko.</i> Wzbudzanie par niektórych metali przez parę rtęci, dająca świecenie opóźnione. — L'excitation du rayonnement de quelques métaux par la vapeur de mercure émettant une luminescence retardée	257
<i>L. Wertenstein.</i> O otrzymywaniu czystego radonu. — Sur la purification du radon	267
<i>Barbara Schmidtówna.</i> O nowej serii rezonansowej selenu. — Sur une nouvelle série de résonance du sélénium	279
Tablice I, II, III. — Planches I, II, III.	

ZESZYT 4 — FASCICULE 4

<i>Henryk Jędrzejowski.</i> O zjawisku odwracania w działaniu promieni α na biotyt. — Sur le phénomène d'inversion dans la biotite soumise à l'action des rayons α	287
<i>Jan Weysenhoff.</i> Komentarze do teorii względności. I. — Bemerkungen über Relativitätstheorie. I.	295
<i>Arkadiusz Piekara.</i> O stałej dielektrycznej emulsyj wody i rtęci w oleju. — Über die Dielektrizitätskonstante der Ölemulsionen von Wasser und Quecksilber.	313
<i>Arkadiusz Piekara.</i> O zależności stałej dielektrycznej emulsyj rtęci w wazelinie od stopnia rozproszenia. — Über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Quecksilber-Vaselinemulsionen vom Dispersionsgrad	337
<i>A. Jabłoński.</i> O układzie pasm absorpcji w parze kadmu. — Sur un système de bandes d'absorption de la vapeur de cadmium	357
<i>Henryk Jeżewski.</i> Badania nad widmami rtęci i wodoru w nadfiolecie. — Recherches sur les spectres ultraviolets de mercure et d'hydrogène	367
<i>Szczepan Szczeniowski.</i> O selektywnem odhiciu elektronów od kryształów. — Sur la réflexion sélective des électrons par les cristaux	405
Tablice IV, V. — Planches IV, V.	

Leopold Infeld.

O pomiarach przestrzenno-czasowych w fizyce klasycznej i teorii względności.

(Część I.)

*Sur la mesure du temps et la mesure de l'espace dans la Physique classique
et dans la théorie de la relativité (I-e partie).*

S o m m a i r e.

I.

Il nous est impossible de définir en dehors des lois de la Physique les principaux appareils de mesure: une barre rigide parfaite et un chronomètre parfait. Dans l'ensemble des lois physiques et dans celui des lois de la Géométrie pratique, se trouve implicitement comprise la définition des principaux appareils de mesure. De cet ensemble il faut dégager d'après une convention donnée un certain groupe de lois qui devrait fournir une définition des principaux appareils de la Physique. La comparaison de la Physique classique et de la théorie de la relativité indique ce groupe de lois. Si l'on admet que la contradiction de la Physique classique et de la théorie de la relativité puisse être soumise au contrôle de l'expérience, il faut envisager des appareils parfaits dont la construction serait identique dans la Physique classique et dans la théorie de la relativité. Nous considérons ici un groupe de lois communes à la Physique classique et à la théorie de la relativité restreinte, qui forment la définition implicite d'un corps rigide et des principaux appareils de mesure:

1. Il existe un groupe de corps rigides dont les qualités sont les suivantes: On peut constamment subordonner les éléments de ce groupe à de certains éléments de la Géométrie déductive Euclidienne de telle manière qu'entre les éléments de ce groupe se trouvant en repos entre eux existent des rapports qui correspondent à ceux que révèle la Géométrie déductive.

2. La vitesse de la lumière dans le système où la source de lumière demeure en repos est constante.

II.

Quelles sont les qualités en dehors du groupe des lois que nous venons de considérer que la Physique classique attribue encore au corps rigide, et quelles sont les qualités que lui attribue la théorie de la relativité restreinte? Nous allons énumérer celles, qui suffisent pour former les équations de transformation de la Physique classique et celles que l'on admet dans la théorie de la relativité restreinte.

Les qualités que la Physique classique et la théorie de la relativité attribuent (comme postulats) au corps rigide sont les suivantes:

I. Soient deux systèmes rectangulaires formés par des barres rigides et qui sont en mouvement relatif uniforme de telle manière que l'axe X' glisse le long de l'axe X et que les axes YY' et ZZ' soient parallèles entre eux. Admettons qu'une pareille construction soit possible.

Désignons par $x'y'z'$ les coordonnées du point du corps rigide restant en repos en système O' et par xyz les coordonnées du même point en O au moment t . Si entre ces quantités les relations existent

$$x = \Phi_1(x'y'z't); \quad y = \Phi_2(x'y'z't); \quad z = \Phi_3(x'y'z't) \quad (5)$$

comme les axes principaux de la déformation s'accordent avec les axes du système, nous avons d'après notre postulat I

$$dx = \frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} dx'; \quad dy = \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'} dy'; \quad dz = \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'} dz' \quad (7)$$

II. Si le corps rigide A est en mouvement relativement au corps B , avec une vitesse v , le corps B est en mouvement relativement au corps A avec la vitesse $-v$.

III. $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}, \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'}, \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'}$ ne dépendent ni de $x'y'z'$ ni de t .

Dans la Physique classique on admet d'ailleurs que

$$IV_1. \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'} = \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'} = 1.$$

Dans la théorie de la relativité restreinte on admet que

IV₂. $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}, \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'}, \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'}$ ne dépendent que de la valeur absolue de la vitesse.

Des postulats I, II, IV₁, résultent les équations de transformation de Galilée.

Si, au lieu de IV₁, nous admettons IV₂, nous avons les équations de transformation

$$x' = (x - vt)k \quad x = (x' + vt)k \quad (9)$$

$$t' = \frac{x(1 - k^2) + vt k^2}{vk} \quad t = \frac{x'(k^2 - 1) + vt' k^2}{vk} \quad (10)$$

ou k est une fonction de la valeur absolue de la vitesse.

Pour obtenir les équations de transformation de la théorie de la relativité restreinte, nous devons admettre encore

V_2 . Si les corps A et C se trouvent en mouvement uniforme par rapport au corps B , les corps A et C sont réciproquement en mouvement uniforme. On a alors dans les équations (9) (10)

$$k = \sqrt{1 - \alpha v^2} \quad (18)$$

VI_2 . Si comme unité de temps nous adoptons une période dans laquelle un signal lumineux décrit un polygone fermé dont la longueur est l , le postulat d'après lequel $\alpha = l$ exprime une certaine qualité du corps rigide.

Des postulats I , II , IV_2 , V_2 , VI_2 , résultent les formules de transformation de la théorie de la relativité restreinte.

Manuscrit reçu le 4 janvier 1927.

Treść artykułu stanowi analiza pojęcia ciała sztywnego i zasadniczych przyrządów mierniczych w fizyce. Rozważania ogólne podane tu w przedmiocie tego zagadnienia, stosujemy następnie do przypadków fizyki klasycznej i teorii względności.

§ 1. O zasadniczych przyrządach mierniczych w fizyce.

Istota każdego pomiaru w fizyce polega na podporządkowaniu pewnym punktom ciała sztywnego pewnych liczb. Odczytując więc temperaturę na skali termometrycznej, znajdując odchylenie wskazówki galwanometru, mierząc czas na tarczy zegara, wyróżniamy pewne punkty ciała sztywnego, podporządkowując im pewne liczby. Zasadniczymi przyrządami, za których pomocą pomiary te w fizyce wykonywamy, są: 1) idealna sztywna sztaba miernicza, 2) idealny zegar. Przed wysłowieniem jakichkolwiek praw fizycznych, winniśmy określić te właśnie przyrządy miernicze, podając sposób ich konstrukcji. Jasną jest rzeczą, że treść doświadczalnych praw fizycznych może ulec zmianie wraz ze zmianą konstrukcji zasadniczych przyrządów mierniczych. I tutaj na początku rozumowania napotykamy trudność istotną. Nie możemy podać definicji idealnie sztywnej sztaby mierniczej i idealnego zegara, nie opierając się na pojęciu ciała doskonale sztywnego. Ażeby zaś rozstrzygnąć, czy dane ciało zasługuje na nazwę ciała doskonale sztywnego, musielibyśmy nad danym ciałem wykonać pewne pomiary za pomocą zasadniczych przyrządów mierniczych, których określenie chcemy właśnie podać. Nie potrafimy więc określić ciała doskonale sztywnego, nie opierając się na określeniu przyrządów mierniczych, nie potrafimy z drugiej strony określić przyrządów mierniczych, dopóki

nie określimy ciała doskonale sztywnego. Stąd wynika, że definicje ciała doskonale sztywnego, które często spotykamy, są iluzoryczne. Definicja np., według której odległości wzajemne punktów fizycznych ciała sztywnego są niezależne od chwili, której odpowiadają, miałyby tylko wówczas znaczenie, gdybyśmy albo 1) mieli doskonałą sztabę mierniczą, za której pomocą niezależność odległości od czasu moglibyśmy stwierdzić, albo też 2) gdyby był dany układ, współrzędne punktów, których odległość badamy oraz współczynniki h_{ik} , $i, k/1, 2, 3$, formy metrycznej przestrzennej $\sum_{i, k/1}^3 h_{ik} dx_i dx_k$;

ale i w tym przypadku konieczna jest sztaba miernicza, bądź do konstrukcji układu, bądź też dla znalezienia wartości h_{ik} w danym punkcie, bez których odległości obliczyć nie potrafimy.

Sądzę, że zagadnienie przyrządów mierniczych należy ująć niejako z odmiennie strony. Wyjaśnię to na przykładzie szczególnym:

Nie uwzględniając chwilowo wyżej wymienionych trudności, założmy, że mamy dane zasadnicze narzędzia miernicze i układ, względem którego obserwujemy ruch punktu materialnego. Niechaj siła, działająca na ów punkt materialny, zależna będzie jedynie od współrzędnych przestrzennych tego punktu. Jeżeli stajemy na gruncie fizyki klasycznej, wówczas pomiędzy masą m , składowymi przyspieszenia $\frac{d^2x}{dt^2}$, $\frac{d^2y}{dt^2}$, $\frac{d^2z}{dt^2}$ a składowymi siły X , Y , Z zachodzą związki:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X(x, y, z) \quad (1)$$

.....

Założmy teraz, że, nie zmieniając sztaby mierniczej, zmieniamy zegar, za którego pomocą mierzymy czas. Niechaj pomiędzy czasem t' wyznaczonym przez nowy zegar, a czasem t wyznaczonym przez zegar dawny zachodzi związek

$$t' = f(t) \quad (2)$$

gdzie $f(t)$ jest funkcją posiadającą pochodne ciągłe, aż do rzędu drugiego włącznie i monotonicznie rosnącą w znaczeniu ściślejszem. To znaczy, że dowolna chwila od danej chwili późniejsza lub wcześniejsza, pozostaje nadal późniejszą lub wcześniejszą. Z równań (1) i (2) otrzymujemy:

$$m \frac{d^2x}{dt'^2} \left(\frac{df}{dt} \right)^2 + \frac{dx}{dt} \frac{d^2f(t)}{dt^2} = X(x, y, z) \quad (3)$$

.....

Równania (3) przybierają jedynie wówczas postać równań (1), gdy $t' = at + b$, gdzie $a > 0$, t. zn., gdy, nie zmieniając konstrukcji zegara, którym mierzymy czas, zmieniamy jednostkę czasu i wybór chwili początkowej

Każda inna zmiana zegara prowadzi od równań (1) do równań (3) sprzecznych z zasadami mechaniki klasycznej. Równania (1) określają więc grupę zegarów doskonałych. Znajdując z tych równań równanie toru:

$$\begin{aligned}x &= x(t) \\ y &= y(t) \\ z &= z(t)\end{aligned}\tag{4}$$

i podporządkowując każdemu położeniu punktu materjalnego na danym torze chwilę z równań (4) tego toru wynikającą, otrzymujemy tem samym konstrukcję jednego z idealnych zegarów. Jak zaznaczyłem na wstępie, nie możemy więc określać zasadniczych przyrządów mierniczych, a więc i idealnego zegara po za obrębem praw fizyki; możemy natomiast wysnuć jego konstrukcję z praw fizyki.

Zanim uogólnimy te rozważania, zbadajmy jeszcze analogicznie związek ciała doskonale sztywnego z prawami fizyki.

Musimy w tym celu oprzeć się na uwagach Einsteina o stosunku geometrii do fizyki, wypowiedzianych w wykładzie „Geometrie und Erfahrung“¹⁾: Einstein odróżnia „geometrię dedukcyjną“ od „geometrii praktycznej“. Geometria dedukcyjna, aksjomatycznie zbudowana nie stosuje się do przedmiotów rzeczywistości; nie może jej więc doświadczenie ani potwierdzić, ani obalić. Geometria praktyczna jest częścią, jest rozdziałem fizyki. Przenosi ona twierdzenia abstrakcyjne geometrii dedukcyjnej na pewne przedmioty rzeczywiste. Twierdzenia jej o treści formalnie zgodnej z twierdzeniami geometrii dedukcyjnej, stanowią wynik doświadczeń, są więc zawsze przybliżone; doświadczenie może je potwierdzić, lub obalić.

Fizyka klasyczna wypowiada twierdzenie, że istnieje grupa przedmiotów, t. zw. grupa ciał sztywnych, o następujących własnościach: 1) każdy element tej grupy możemy stale podporządkować pewnemu utworowi euklidesowej geometrii dedukcyjnej; 2) zapomocą doświadczeń możemy stwierdzić, że pomiędzy elementami tej grupy zachodzą związki odpowiadające związkom, które udawadnia euklidesowa geometria dedukcyjna; lub krócej: ciała, do których stosują się twierdzenia euklidesowej geometrii praktycznej, stanowią grupę ciał doskonale sztywnych.

Uogólniając te rozważania, weźmy pod uwagę zbiór wszystkich praw doświadczalnych fizyki klasycznej. Zbiór ten obejmuje również prawa doświadczalne euklidesowej geometrii praktycznej, tyżące się ciał sztywnych. W tym zbiorze praw doświadczalnych zawarte jest *implicite* określenie ciał doskonale sztywnych i zasadniczych przyrządów mierniczych, których konstrukcję możemy dopiero wysnuć ze zbudowanego już systemu fizyki.

¹⁾ Berlin, Verlag v. Julius Springer 1921.

Ze wspomnianego zbioru praw doświadczalnych fizyki wyodrębniamy, za pomocą pewnej umowy, pewną ich grupę. Wyodrębniony zbiór odpowiednich praw doświadczalnych staje się definicją ciał sztywnych i przyrządów mierniczych. Dopiero zapomocą przyrządów mierniczych, zbudowanych na podstawie tej wyodrębnionej grupy praw doświadczalnych, możemy stwierdzić, czy pozostałe fakty doświadczalne istotnie zachodzą.

Przyrządy miernicze muszą być w ten sposób obrane, by wyodrębniona grupa twierdzeń była spełniona. Umawiamy się wszelkie ewentualne odstępstwa od tych wyodrębnionych praw tłumaczyć jedynie niedoskonałością przyrządów mierniczych.

Myśl tę rozwinie my na przykładzie fizyki klasycznej i teorii względności szczególnej.

Weźmy pod uwagę zbiór praw doświadczalnych fizyki klasycznej i teorii względności szczególnej. Prawa te są naogół różne, aczkolwiek tyczą się tych samych faktów doświadczalnych. Gdyby wszystkie prawa fizyki klasycznej i teorii względności szczególnej były od siebie odmienne, inna byłaby też konstrukcja zasadniczych przyrządów mierniczych w fizyce klasycznej, inna w teorii względności szczególnej. Zagadnienie, polegające na tem, ażeby rozstrzygnąć zapomocą doświadczeń pomiędzy prawami fizyki klasycznej a prawami teorii względności nie miałoby wówczas określonego znaczenia. Ażeby taka możliwość doświadczalnego rozstrzygnięcia istniała, fizyka klasyczna i teoria względności szczególna muszą spełniać warunek następujący: istnieje pewna grupa jednakowych praw doświadczalnych wspólnych fizyce klasycznej i teorii względności, którą to grupę możemy wyodrębnić i uważać za określenie ciała sztywnego oraz zasadniczych narzędzi mierniczych, wspólnych zarówno fizyce klasycznej jak teorii względności szczególnej. W ten sposób te same przedmioty rzeczywiste stanowią podstawowe narzędzia miernicze w mechanice klasycznej i teorii względności szczególnej. Wylączamy więc następujące twierdzenia wspólne:

1) Istnieje grupa ciał sztywnych o własnościach następujących: Możemy elementy tej grupy podporządkować stale pewnym utworom euklidesowej geometrii dedukcyjnej, w ten sposób, ażeby pomiędzy elementami tej grupy znajdującymi się względem siebie w spoczynku, zachodziły stale związki odpowiadające tym związkom, które udawadnia euklidesowa geometria dedukcyjna.

2) Prędkość światła w układzie inercjalnym, w którym źródło światła spoczywa, jest stała.

Jasną jest rzeczą, że pierwsza grupa twierdzeń geometrii praktycznej, która tyczy się ciał sztywnych, znajdujących się względem siebie w spoczynku, wspólna jest zarówno fizyce klasycznej jak teorii względności szczególnej.

nej. Pozwoli ona na konstrukcję układu ze sztab sztywnych, jako utworów odpowiadających odcinkom geometrii dedukcyjnej. Dzięki możliwości konstrukcji w danym układzie (ze sztab równoległych do osi układu) sieci przestrzennej dowolnie gęstej, potrafimy podporządkować każdemu punktowi materialnemu z dowolną dokładnością trzy współrzędne, określające jego położenie w dowolnej chwili względem danego układu.

Twierdzenie o stałej prędkości światła w układzie w którym źródło światła spoczywa, zakłada nie tylko teoria względności szczególna, ale i fizyka klasyczna; znajduje ono swój wyraz w uogólnionych przez Hertz a równaniach Maxwella. Nie zakłada natomiast twierdzenia tego teoria Lorentza o nieruchomym eterze, sprzeczna w założeniach swoich z fizyką klasyczną. Na podstawie grupy praw wyłączonych potrafimy zgodnie z wskazówkami Carathéodory'ego ¹⁾ zbudować zegar doskonały. Sygnał świetlny wysłany z danego punktu A , okrążając sztywny wielobok zamknięty o długości l , wraca do punktu A po upływie czasu, który obieramy za jednostkę. Budując wieloboki o wspólnym punkcie A i o długości $l, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \dots$, możemy z dowolną dokładnością oznaczyć chwilę zajścia dowolnego zjawiska w punkcie A . Zaopatrując sąsiednie punkty układu w zegary w sposób powyższy zbudowane, spoczywające względem danego układu i zsynchronizowane, potrafimy każdemu zjawisku podporządkować czas zajścia i jego współrzędne przestrzenne. Rozważania te nie mają jeszcze istotnego związku z teorią względności. Sposób podporządkowania danemu zjawisku czasu i współrzędnych przestrzennych jest identyczny w mechanice klasycznej i w teorii względności szczególnej. Każdy układ inercjalny mechaniki klasycznej, jest zarazem układem inercjalnym teorii względności szczególnej. Różnica pomiędzy fizyką klasyczną a teorią względności szczególną ujawnia się dopiero wówczas, gdy zajmiemy się dwoma układami poruszającymi się względem siebie ruchem jednostajnym.

§ 2. O własnościach ciała sztywnego w fizyce klasycznej i teorii względności szczególnej.

Przechodząc do przypadku dwóch układów poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym, zadamy sobie pytania następujące:

1) jakie dalsze własności (po za wymienionymi w § 1-ym) przypisujemy ciału sztywnemu fizyka klasyczna, a jakie teoria względności?

2) czy można, opierając się na własnościach ciała sztywnego, wyprowadzić równanie transformacyjne teorii względności z pominięciem postulatów dotyczących rozchodzenia się światła?

Odpowiedź na te pytania stanowi przedmiot niniejszego rozdziału.

¹⁾ Zur Axiomatik der speziellen Relativitätstheorie. Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften 1923.

Wylączona poprzednio (§ 1) grupa twierdzeń, łącznie z pojęciem koincydencji punktów materialnych, pozwoli nam określić: a) ruch jednostajny ciała sztywnego A względem ciała sztywnego B ; b) sposób pomiaru długości sztaby w układzie O , względem którego sztaba ta porusza się ruchem jednostajnym; c) pojęcie „ślizgania się” sztaby l wzdłuż sztaby l' ; d) pojęcie równoległości dwóch sztab poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym. Pomijamy podanie tych określeń wspólnych fizyce klasycznej i teorii względności szczególnej.

Przechodząc do dwóch układów prostokątnych, mianowicie: O o osiach XYZ i O' o osiach $X'Y'Z'$, poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym¹⁾, zakładamy (jak to się zwykle czyni), że oś X' ślizga się wzdłuż osi X -ów, zaś osi Y i Z są równoległe do osi Y' i Z' . W tem jednakże założeniu tkwi prawo doświadczalne, którego ważność musimy (jak zobaczymy później) wyraźnie postulować. **P i e r w s z e** to prawo doświadczalne — poza wyodrębnioną poprzednio grupą praw — wspólne jest fizyce klasycznej i teorii względności szczególnej i tyczy się pewnych własności ciał sztywnych (której np. nie zakłada teoria względności ogólna). Brzmi ono jak następuje: konstrukcja poprzednio podana jest możliwa, t. zn. możemy przez wybór odpowiednich układów zawsze uzyskać, by w dwóch układach prostokątnych poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym oś X' ślizgała się wzdłuż osi X -ów, a osi Y i Z były równoległe do osi Y' , Z' .

Drugie prawo doświadczalne, na którym oprzemy się, którego ważność postulujemy zarówno w fizyce klasycznej jak i w teorii względności jest następujące: Jeżeli ciało A porusza się względem ciała B ruchem jednostajnym z prędkością v , to ciało B porusza się względem ciała A z prędkością $-v$.

Wyobraźmy sobie teraz, że w układzie O' znajduje się ciało sztywne w spoczynku względem tegoż układu. Układ O' porusza się względem układu O ruchem jednostajnym, w sposób określony poprzednimi umowami. Współrzędne punktów ciała sztywnego w układzie O' niezależne od t' oznaczamy przez $x'y'z'$. Współrzędne punktów tegoż ciała w układzie O , w chwili t oznaczamy przez x, y, z .

Rozumując podobnie jak w teorii sprężystości, przedstawić możemy współrzędne punktów ciała sztywnego w układzie O jako funkcje $x'y'z't$, t. zn.:

$$\begin{aligned} x &= \Phi_1(x'y'z't) \\ y &= \Phi_2(x'y'z't) \\ z &= \Phi_3(x'y'z't) \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie co do funkcji Φ_1, Φ_2, Φ_3 zakładamy chwilowo, że posiadają pochodne

¹⁾ Układy oznaczamy temi samymi symbolami, jak ich punkty początkowe.

ciągłe i że wyznacznik funkcyjny $\frac{\partial (\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3)}{\partial (x' y' z')} \neq 0$. Sztaba w O' o składowych dx' , dy' , dz' , posiada w O składowe

$$\begin{aligned} dx &= \frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} dx' + \frac{\partial \Phi_1}{\partial y'} dy' + \frac{\partial \Phi_1}{\partial z'} dz' \\ dy &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial x'} dx' + \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'} dy' + \frac{\partial \Phi_2}{\partial z'} dz' \\ dz &= \frac{\partial \Phi_3}{\partial x'} dx' + \frac{\partial \Phi_3}{\partial y'} dy' + \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'} dz' \end{aligned} \quad (6)$$

gdyż $dt = 0$ zgodnie z określeniem pomiaru sztaby poruszającej się w O . Gdy sztaba leży w O' na X' , wówczas zgodnie z prawem doświadczalnym pierwszym i naszymi umowami, leży ona w O na osi X -ów. Z tych samych względów sztaba leżąca na osi Y' lub Z' jest równoległa do osi Y -ów lub Z -ów. Stąd natychmiast wynika wniosek, że równania (6) sprowadzają się do równań:

$$\begin{aligned} dx &= \frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} dx' \\ dy &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'} dy' \\ dz &= \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'} dz' \end{aligned} \quad (7)$$

Podana więc umowa, tycząca się takiego wyboru układów prostokątnych, by oś X' ślizgała się wzdłuż osi X , a osi Y i Z były równoległe do osi Y' i Z' , opiera się na prawie doświadczalnym pierwszym, wyrażającym, że osi główne ewentualnego odkształcania zgodne są z osiami układu O' . Prawo to nietylko nie jest samo przez się oczywiste, ale — jak nas uczy ogólna teoria względności — nie jest ściśle prawdziwie.

Trzecie prawo, którego ważność postuluje zarówno fizyka klasyczna jak teoria względności szczególna jest następujące: $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}$, $\frac{\partial \Phi_2}{\partial y'}$, $\frac{\partial \Phi_3}{\partial z'}$

nie zależą ani od $x' y' z'$, ani też od t . W prawie tem, które znaczy, że ewentualne odkształcanie ciała sztywnego jest dla danej prędkości jednakowe dla wszystkich jego elementów i dla dowolnej chwili t , znajduje swój wyraz własność jednorodności ciała sztywnego i czasu.

Przechodzimy do czwartego prawa doświadczalnego odmiennego dla fizyki klasycznej i teorii względności szczególnej. Od wyboru tego prawa zależeć będzie, czy otrzymamy wzory transformacyjne Galileusza, czy też Lorentza.

Fizyka klasyczna zakłada, że $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial y'} = \frac{\partial \Phi_3}{\partial z'} = 1$. Teoria względności szczególna zakłada, że $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}$, $\frac{\partial \Phi_2}{\partial y'}$, $\frac{\partial \Phi_3}{\partial z'}$ zależą jedynie od bezwzględnej wartości prędkości, którą układy O i O' względem siebie posiadają. Ponieważ przez ciała sztywne rozumiemy w mechanice klasycznej i teorii względności szczególnej te same przedmioty rzeczywiste, zdawałoby się zatem, że potrafimy zapomocą pomiarów rozstrzygnąć, które z wypowiedzianych zdań jest prawdziwe. W istocie tak nie jest. Jeżeli zapomocą pomiarów nie zdołamy stwierdzić odstępstwa wartości $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}$, od 1, wówczas, dopóki żadnych założeń co do budowy tych funkcji nie uczyniliśmy, będzie nam zawsze wolno przyjąć, że odstępstwa od tych wartości istnieją, że zależą jedynie od bezwzględnej wartości prędkości i że leżą poniżej granicy błędów pomiarów.

Stosując równania (7) do dwóch sztab leżących na osiach Y i Y' lub Z i Z' i nakrywających się w chwili koincydencji osi Y i Y' lub Z i Z' możemy udowodnić na podstawie podanych praw i umów, że zamiast dwóch ostatnich równań (7) mamy:

$$y' = y, \quad z' = z.$$

Zanim przejdziemy do dalszych wniosków, dodajmy do poprzednich umów założenie, że w chwili koincydencji początków układów zegary w początkach układów umieszczone wskazują czas zerowy.

Obierzmy następnie na osi X -ów punkt A ; długość sztaby OA równa się x ; na osi X' obieramy punkt A' ; $O'A'$ równa się x' . W chwili t dla układu O , a t' dla układu O' , gdy punkt A koincyduje z punktem A' , obliczamy długość tych sztab w układach, względem których one poruszają się. Z pierwszego równania (7), z praw i umów poprzednio przytoczonych, otrzymujemy:

$$x' = (x - vt) k(v) \quad x = (x' + vt) k(v), \quad (9)$$

gdzie $k(v) = 1 : \frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} = 1 : \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}$

Z równań (9) wynika:

$$t' = \frac{x(1 - k^2) + vt k^2}{v k} \quad t = \frac{x'(k^2 - 1) + vt' k^2}{v k} \quad (10)$$

Ażeby móc dokładniej wyznaczyć kształt funkcji k , musimy oprzeć się na nowem prawie doświadczalnym, którego ważność postuluje zarówno fizyka klasyczna jak teoria względności szczególna. Piąte to z rzędu prawo doświadczalne brzmi jak następuje: jeżeli ciała A i C poruszają się ruchem jednostajnym względem ciała B , wówczas ciała A i C poruszają się ruchem jednostajnym względem siebie. Załóżmy, że mamy dane trzy układy O , O' , O'' ,

z których O' o osiach $X'Y'Z'$ porusza się względem O o osiach XYZ z prędkością v , zaś O'' o osiach $X''Y''Z''$ względem O' z prędkością q . Załóżmy nadto, że układy spełniają wyluszczone poprzednio umowy dotyczące się wzajemnych położeń osi, oraz, że początki układów są w koincydencji równocześnie w chwili, którą zegary w początkach układów umieszczone wyznaczają jako zerową. Układ O'' porusza się względem układu O z prędkością, którą oznaczamy przez ω . Obieramy na osi X -ów punkt C . Odmierzamy długość sztaby $OC = x$ w układzie O' w chwili t' , gdy punkt O'' spotyka się z C . Mamy wówczas:

$$\frac{x}{k(v)} = \frac{\omega t'}{k(v)} = qt' + vt'' = x'_{0''} - x'_0 \quad (11)$$

$x'_{0''} = qt'$ i $x'_0 = -vt''$ oznaczają odcięte początków układów O'' i O w O' w chwili t' . Obieramy na osi X'' punkt A ($O''A = x''$) w ten sposób, by obserwator w O' widział jednocześnie spotkanie C z O'' i A z O . Pomiedzy długością $|x''|$ sztaby w O'' , a długością jej zmierzoną w O' w chwili t' zachodzi związek:

$$\frac{|x''|}{k(q)} = \frac{\omega t''}{k(q)} = qt'' + vt' = x'_{0''} - x'_0 \quad (12)$$

Z (11) i (12) wynika:

$$\frac{t}{k(v)} = \frac{t''}{k(q)} \quad (13)$$

Zarówno układ O'' jak i O' poruszają się ruchem jednostajnym względem układu O . Możemy więc t przedstawić jako funkcję t' i $x'_{0''}$, t'' zaś jako funkcję t' , x'_0 , skąd otrzymujemy:

$$t = \frac{x'_{0''} [k^2(v) - 1] + v t' k^2(v)}{v k(v)} = t' \frac{q [k^2(v) - 1] + v t' k^2(v)}{v k(v)} \quad (14)$$

$$t'' = \frac{x'_0 [1 - k^2(q)] + q t k^2(q)}{q k(q)} = t' \frac{v [k^2(q) - 1] + q k^2(q)}{q k(q)} \quad (15)$$

Po podstawieniu ostatnich równości do (13) znajdujemy:

$$\frac{v^2 k^2(v)}{k^2(v) - 1} = \frac{q^2 k^2(q)}{k^2(q) - 1} \quad (16)$$

Ponieważ v i q przybierają dowolne wartości dla których k jest określone, wnioskujemy z (16), że:

$$\frac{v^2 k^2(v)}{k^2(v) - 1} = \text{const} = \frac{1}{\alpha} \quad (17)$$

skąd wynika, że funkcja $k(v)$ jest kształtu:

$$k(v) = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha v^2}} \quad (18)$$

Podstawiając (18) do (8), (9), (10), otrzymujemy:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \alpha v^2}}; \quad y' = y; \quad z' = z; \quad t' = \frac{t - \alpha v x}{\sqrt{1 - \alpha v^2}} \quad (19)$$

Rozważania nasze nie mogą dać odpowiedzi na pytanie, czy α jest dodatnie, czy też ujemne. Z prawa doświadczalnego czwartego o zależności $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}$ od v , wynika, że α nie może być równe zeru. Jedynie doświadczenie (pośrednie lub bezpośrednie) pozwoli na znalezienie współczynnika α . Teoria względności szczególna postuluje, że doświadczenia dokonane nad ciałami sztywnymi poruszającymi się względem siebie ruchem jednostajnym wykazałyby, iż $\alpha = 1$. Otrzymujemy w ten sposób VI prawo doświadczalne, dotyczące się ciał sztywnych, a drugie z rzędu charakterystyczne dla teorii względności szczególnej. Tem samym wykazaliśmy, jak można równania transformacyjne Lorentza wyprowadzić, opierając się jedynie na pewnych własnościach ciał sztywnych.

Przez ciała sztywne i przez zegary doskonale rozumiemy zarówno w fizyce klasycznej jak i w teorii względności szczególnej tę samą grupę ciał określonych przez wspólne wyodrębnione prawa.

Fizyka klasyczna przypisuje tej samej grupie ciał sztywnych inne własności, aniżeli teoria względności szczególna. Obiedwie te jednak koncepcje, jak wynika z wyszczególnionych praw doświadczalnych, prowadzących do równań transformacyjnych, są pod względem teoretycznym sobie równoważne.

Prawa wyszczególnione doświadczalne odnosiły się do tych samych układów inercjalnych jednakowo zbudowanych zarówno w fizyce klasycznej jak i w teorii względności szczególnej. Odmiennie były natomiast równania przejścia, wyprowadzone na podstawie sześciu przytoczonych praw doświadczalnych. Z pośród praw tych cztery były wspólne fizyce klasycznej

i teorii względności. Zależnie od tego, czy przyjęliśmy, że $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'} \dots = 1$,

czy też, że funkcje te są zależne od bezwzględnej wartości prędkości, otrzymaliśmy równania transformacyjne Galileusza, lub Lorentza z nieoznaczonym współczynnikiem α . Doświadczenie mogłoby rozstrzygnąć zarówno przeciwko teorii względności szczególnej, jak fizyce klasycznej (gdyby

np. współczynniki $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x'}$, ... zależały od kierunku prędkości) nie mogłoby

jednak rozstrzygnąć (z przyczyn wyłuszczonych) za fizyką klasyczną. Dopiero twierdzenie VI pozwala wyobrazić sobie możliwość doświadczalnego rozstrzygnięcia za, lub przeciwko teorii względności. Samo twierdzenie, że $\alpha = 1$, niezależnie od wyboru jednostki długości przy podanej konstrukcji zegara, znalazłoby prawdopodobnie teoretyczne wytłumaczenie, gdybyśmy mogli podać konstrukcję ciała doskonale sztywnego z elementów prostszych.

Marja Asterblumówna.

O czasie zaniku świecenia w parze rtęci.

Sur la durée de la luminescence retardée dans la vapeur de mercure.

Sommaire.

La luminescence retardée, de même que toute émission lumineuse, est produite par le passage de molécules ou d'atomes excités d'un certain état d'excitation à un autre, ou bien à l'état normal.

Les nombreuses recherches entreprises depuis quelques années dans le but de déterminer la durée de l'émission ont expliqué beaucoup de questions jusque là obscures, néanmoins elles n'ont pas fourni pour la durée du phénomène des valeurs concordantes.

Les nombres obtenus par les différents expérimentateurs varient dans de larges limites depuis 0.9 sec ¹⁾ jusqu'à 10^{-8} sec ²⁾; dernièrement M. B. M. Bloch ³⁾ a trouvé même 10^{-10} sec comme ordre de grandeur de la durée d'émission dans le phénomène de Stark.

Par conséquent nous ne pouvons pas considérer comme démontré que ces différentes évaluations se rapportent à la durée d'un seul acte de luminescence; par contre il est probable qu'un nombre relativement considérable d'actes élémentaires a lieu dans les phénomènes observés.

Il convient de remarquer que les évaluations théoriques de la durée d'un acte élémentaire donnent la valeur 10^{-8} sec.

Une masse gazeuse émettant une luminescence retardée est constituée par un ensemble d'atomes ou de molécules dont un certain nombre est porté à des états d'excitation différents. Au cours de la luminescence les porteurs évoluent vers leur état normal ce qui se manifeste par l'extinction graduelle des différentes raies. Etant donnée la brève durée du phénomène, l'examen de cette extinction présente de grandes difficultés expérimentales.

Nous nous sommes servis dans les présentes recherches de la méthode d'entraînement de la vapeur luminescente, ce qui nous amène à étudier l'extinction de la luminescence dans l'espace au delà du domaine d'excitation. Le mercure était maintenu à l'état de distillation permanente dans un tube en quartz, chauffé à l'aide de deux fours électriques P_1 et P_2 (fig. 1).

¹⁾ M. E. S. I mes, *Astrophys. Journ.* 50, 251 (1919).

²⁾ M. W. Wien, *Ann. d. Phys.* 60, 597 (1919); 66, 229 (1921); 73, 483 (1924); 76, 109 (1925).

³⁾ M. B. M. Bloch, *ZS. f. Phys.* 35, 894 (1926).

Les décharges avaient lieu entre les électrodes E_1 et E_2 disposées au-dessus du niveau du mercure. On observait la luminescence du courant de vapeur par une fente découpée dans la paroi du four le long du tube.

On mesurait la vitesse de la vapeur en employant la méthode de la photographie sur une plaque mobile, qui glissait parallèlement à elle-même avec une vitesse connue. L'inclinaison de l'image de la vapeur luminescente, excitée par des décharges oscillatoires, qu'on projetait sur la plaque à l'aide d'un système de lentilles, permettait de calculer la vitesse d'entraînement de la vapeur étudiée (voir fig. 3).

Afin d'assurer à la mesure de l'angle d'inclinaison une précision aussi grande que possible, on faisait usage de mesures microphotométriques des plaques. On a trouvé ainsi dans les conditions dans lesquelles nos expériences furent exécutées pour la vitesse cherchée la valeur de 75 m/sec.

Pour examiner la loi d'extinction des différentes raies la vapeur du mercure était excitée par une décharge d'une batterie d'accumulateurs ayant une tension de 620 V.

L'image fortement diminuée d'une partie du tube R (fig. 2) était projetée par un système de lentilles en quartz S sur la fente d'un spectrographe à optique en quartz K . Le réglage du système optique était opéré de cette manière que seule la lumière de luminescence (partie du tube au-dessus des électrodes) parvenait à la plaque.

L'extinction graduelle de la lumière se traduisait par des variations de noircissement de l'image le long des raies. On a pu constater que l'influence de la lumière diffusée était négligeable.

Les courbes d'opacité des plaques, obtenues à l'aide d'un microphotomètre thermoélectrique enregistreur de Moll, ont permis de calculer les courbes de noircissement.

La relation entre le noircissement de la plaque et l'intensité de la lumière agissant sur celle-ci est déterminée par la loi exponentielle de Schwarzschild. En appliquant la méthode des marques d'intensité nous avons pu déterminer d'une manière précise l'exposant de la formule de Schwarzschild, non seulement pour les raies de la région visible du spectre mais aussi pour celles de l'ultraviolet.

On photographiait sur la même plaque à côté du spectre étudié (fig. 4, spectre A), celui d'une lampe à mercure (fig. 4, spectre B) en modifiant l'intensité de la lumière d'une manière déterminée (on variait la distance de la source de la lumière).

Les mesures présentées ici concernent cinq raies spectrales. Les diagrammes (fig. 5) représentent la relation entre le logarithme de l'intensité de la lumière et la distance à la cathode.

Ces courbes montrent que la loi d'extinction pour les raies examinées est exponentielle, ce qui est conforme aux résultats ob-

tenus par M. S. Pieńkowski pour les raies de la région visible du spectre ¹⁾).

Pour se rendre compte de cette loi il paraîtrait le plus simple d'admettre que la luminescence retardée est due au retour graduel à l'état normal des atomes qui ont été excités au nombre de N_0 par la décharge. A une distance x de l'endroit de la décharge (dans le sens du mouvement de la vapeur) le nombre des atomes excités sera

$$N = N_0 e^{-\alpha \frac{x}{v}}$$

où v exprime la vitesse du mouvement de la vapeur et α un coefficient caractérisant la durée de l'état déformé de l'atome.

L'intensité de la lumière sera donc donnée par l'équation suivante:

$$J = k \frac{dN}{dt} = k_1 e^{-\alpha \frac{x}{v}}$$

ce qui est en accord avec nos expériences.

La vitesse v de la vapeur étant déjà déterminée, nous pouvons calculer la durée de la vie moyenne τ des atomes excités. Les résultats sont résumés dans le tableau I. Cette durée est extrêmement longue en comparaison avec celle prévue par la théorie pour un seul acte élémentaire de luminescence. C'est là que gît le point le plus difficile de la question.

L'existence d'états métastables est dans le cas considéré peu probable à cause de la grande densité de la vapeur. L'explication des phénomènes par la recombinaison des ions ne semble pas non plus admissible. D'ailleurs d'après Frank et Jordan l'existence d'une pareille luminescence ne serait pas encore démontrée. Dans les expériences dont nous venons de parler la plupart des ions dure plus longtemps que le temps de luminescence déterminé dans ces expériences. L'hypothèse de la recombinaison ne nous amènerait d'ailleurs pas à la loi exponentielle qui résulte de l'expérience. Il semble de même qu'une simple neutralisation des ions par des électrons libres ne nous conduirait pas non plus à une loi exponentielle. En dehors de l'hypothèse de l'existence d'états de longue durée et du rôle possible de la recombinaison on peut supposer encore une excitation secondaire au-delà de la ligne de décharge.

L'étude du problème qui forme l'objet du présent mémoire est poursuivie.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 6 janvier 1927.

§ 1. Wstęp.

Według współczesnych poglądów zjawiska świecenia związane są z przejściem cząsteczki lub atomu pobudzonego z jednego stanu pobudzenia do innego lub też do stanu normalnego.

¹⁾ Voir ce journal, fasc. IV, p. 7 (1925).

Zagadnienie czasu trwania świecenia, które z natury swej musi być opóźnione w stosunku do pobudzenia, było w latach ostatnich przedmiotem licznych badań doświadczalnych.

Rozważania teoretyczne, oparte zarówno na teorii klasycznej jak i na teorii kwantów, które znajdujemy w wielu pracach, określają czas średniego życia atomu pobudzonego, czy też czas świecenia, jako wielkość rzędu 10^{-8} sek.

Niektóre pomiary dają istotnie wyniki tego rzędu, ale np. w pracy wykonanej ostatnimi czasy, Bloch¹⁾ znajduje dla czasu świecenia w zjawisku Starka wielkość rzędu 10^{-10} sek. Wien²⁾, obserwując wiązkę promieni kanalikowych w przestrzeni wysokopróżniowej, gdzie według niego atomy nie doznają żadnych nowych pobudzeń, otrzymuje wyniki mniej więcej zgodne z teoretycznymi.

Jednak zagadnienia, czy doświadczenia tego typu dają istotnie przebieg jednego aktu świecenia, nie możemy uważać za ostatecznie rozwiązane.

Każdy oddzielny atom pomiędzy aktem pobudzenia a aktem emisji znajduje się czas jakiś w stanie odkształconym. Pewne stany odkształcenia, zwane metatrwałami, mogą trwać czas wyjątkowo długi, ograniczony przez wpływ czynników zewnętrznych, a w pierwszym rzędzie przez zderzenia z innymi atomami.

Jak wynika z prac Kannenstina³⁾, Marshalla, Dempstera, Lorii⁴⁾, Meissnera, Dorgelo i innych, przykłady stanów metatrwałych znajdujemy w ortohelu, w dwóch różnych stanach neonu, w stanie 2^3P_0 rtęci, a także w stanach analogicznych innych gazów szlachetnych.

Zagadnienie warunków świeceniaicznego zbioru atomów, a więc pewnej masy gazu, jest bardzo złożone, wybitną bowiem rolę grają tu oprócz charakterystyki aktów elementarnych (których ewolucja w czasie bodaj jeszcze nie jest uchwycona doświadczalnie), także czynniki, rozstrzygające o ewolucji mieszaniny zarówno atomów normalnych, jak i znajdujących się w różnych stanach pobudzenia.

Prace Strutta⁵⁾, Rickera⁶⁾, Childa⁷⁾ i innych dają cenny materiał doświadczalny z tej dziedziny; nie podają one jednak ani

¹⁾ B. M. Bloch, ZS. f. Phys. 35, 894 (1926).

²⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. 60, 597(1919); 66, 229 (1921); 73, 483(1924); 76, 109(1925).

³⁾ F. M. Kannenstine, Astrophys. J. 55, 345 (1922); 59, 133 (1924); Phys. Rev. 19, 540 (1922); 20, 115 (1922); 23, 108 (1924).

⁴⁾ St. Loria, Proc. Nat. Acad. Amer. vol. 11, No. 11, 673 (1925).

⁵⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London 90, 364 (1919); 91, 92 (1914); Nature 93, 38 (1914).

Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London 108, 262 (1925).

⁶⁾ Norman H. Ricker, Phys. Rev. 17, 195 (1921).

⁷⁾ C. D. Child, Phil. Mag. 26, 906 (1913); 31, 139 (1916).

poprawnego pomiaru czasu świecenia, ani określenia prawa jego zaniku.

L. Hayner¹⁾, mierząc czas świecenia τ pary rtęci po przerwaniu pobudzenia, otrzymuje jako rząd wielkości 10^{-3} sek., lecz stosowanie przerywaczy i łączników mechanicznych do tego rodzaju pomiarów nasuwa tu pewne wątpliwości; dalej użycie łuku o znacznym zagęszczeniu jonów, a wreszcie obecność prążków zarówno łukowych jak i iskrowych niezmiernie komplikuje badane zjawisko.

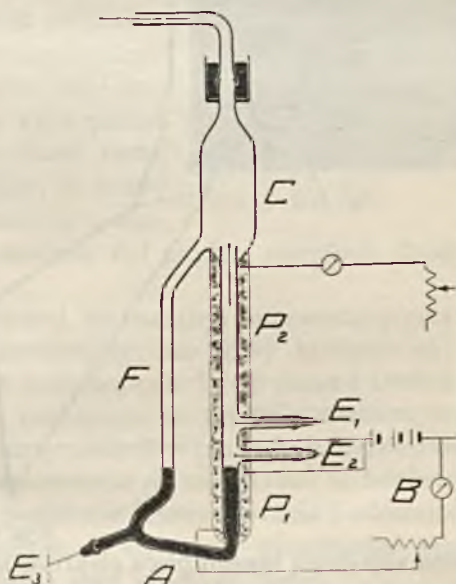
Trudności doświadczalne przy tego rodzaju pomiarach są związane przede wszystkim z krótkotrwałością świecenia.

Prof. S. Pieńkowski²⁾, badając prawa gaśnięcia poszczególnych prążków widma rtęci, stosował metodę porywania masy pobudzonej pary; dzięki temu, gaśnięcie obserwowano nie w czasie, lecz w przestrzeni. Stosowane pobudzenie jest zatem zupełnie niezmiennie w czasie, co w znacznym stopniu upraszcza warunki pobudzania, a przede wszystkim zapewnia jego identyczność i stałość.

§ 2. Metoda doświadczalna.

W pracy niniejszej posługiwano się metodą analogiczną do metody stosowanej przez Prof. S. Pieńkowskiego.

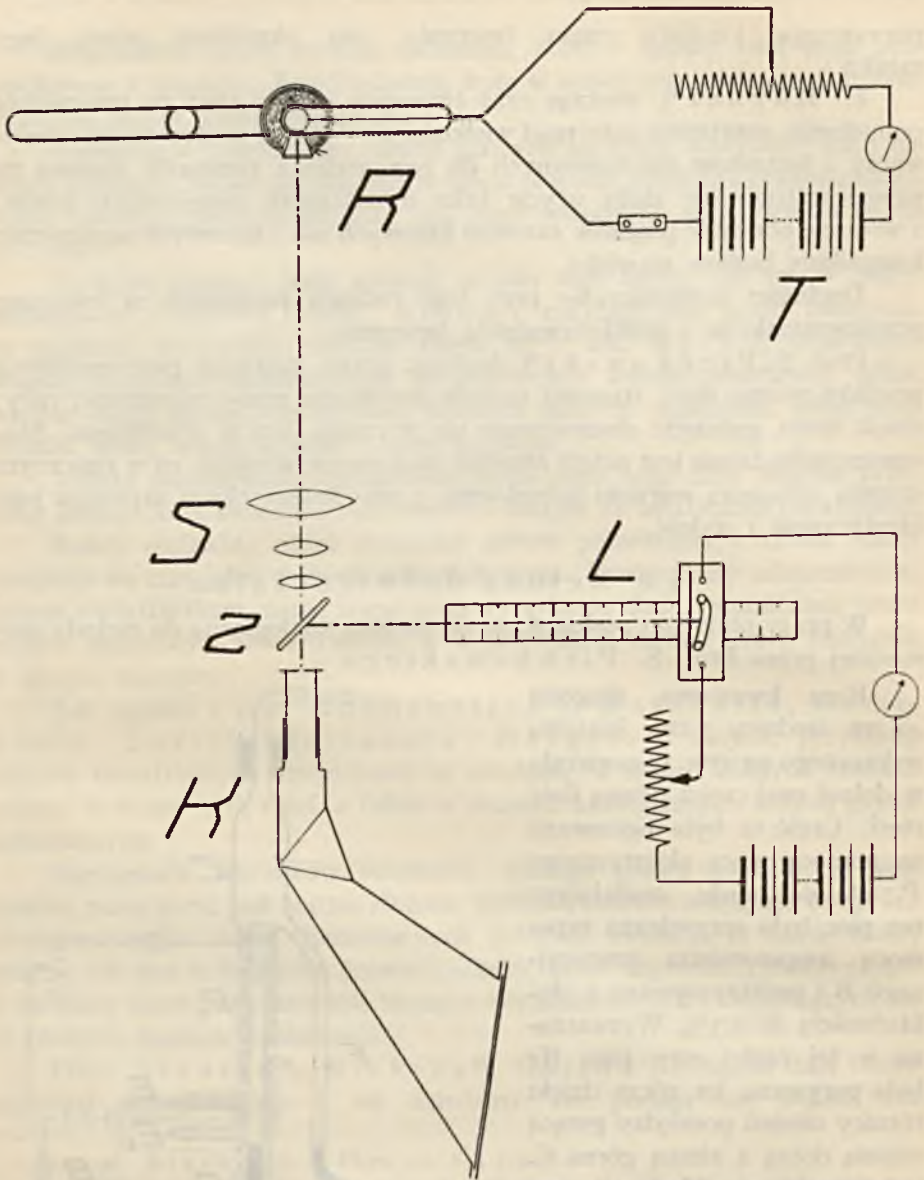
Rura kwarcowa, długości 40 cm, średnicy 3 cm, kształtu wskazanego na rys. 1, zawierała w dolnej swej części pewną ilość rtęci. Część ta była ogrzewana za pomocą pieca elektrycznego P_1 ; stałość prądu, zasilającego ten piec, była sprawdzana zapomocą amperomierza precyzyjnego B i podtrzymywana z dokładnością do 0,3%. Wytwarzana w tej części rury para Hg była porywana ku górze dzięki różnicy ciśnień pomiędzy gorącą częścią dolną a zimną górną C . Celem uniknięcia chłodzenia pary w czasie unoszenia się jej ku górze część środkowa rury była ogrze-



Rys. 1.

¹⁾ L. Hayner, Phys. Rev. 23, 294 (1924); ZS. f. Phys. 35, 365 (1926).

²⁾ S. Pieńkowski, Bull. Acad. Pol. (A) 351 (1924). Sprawozdania i Prace P. T. F. zeszyt IV (1925).



Rys. 2.

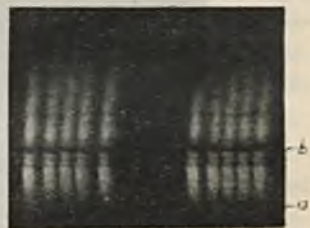
wana za pomocą innego pieca elektrycznego P_2 , którego uzwojenia tak były poprowadzone, aby pozostawić na powierzchni rury niczem nieprzesłoniętą podłużną szczelinę w ścianie pieca szerokości około 1 cm. Szczelina ta była zakryta przezroczystą płasko-równoległą płytką z topionego kwarcu. Para rtęci mogła się zatem skraplać dopiero w chłodnicy C ; skroplona zaś wracała do zbiornika A przez rurkę F .

Przyrząd ten połączony był z pompami (olejną i dyfuzyjną Langmuira) i utrzymywano w nim stale próżnię. Wyładowania przechodziły między elektrodami E_1 i E_2 (w postaci niklowych pierścieni), znajdującymi się w odległości 3 i 6 cm od zwierciadła rtęci. Strumień świecącej pary obserwowano przez wyżej wspomnianą szczelinę w piecu, której długość wynosiła około 25 cm.

Przed przystąpieniem do badania zjawiska gaśnięcia wyznaczono prędkość ruchu pary; w tym celu silnie zbierającym układem optycznym rzucano obraz rury na ruchomą kliszę.

Ponieważ wyładowania przerywane mechanicznie dawały zbyt małe natężenie światła, zastosowano silne wyładowania oscylacyjne pomiędzy elektrodami E_1 i E_2 . Kliszę wraz z ramką szybko przesuwano wewnątrz odpowiednio zbudowanej kasety, w postaci długiego, płaskiego pudła, zaopatrzonego w otwór, przez który promienie padały na kliszę.

Na fotografii, otrzymanej w ten sposób (rys. 3), widać, że ślady smugi świecącej na przestrzeni $a - b$, odpowiadającej przestrzeni pomiędzy elektrodami, zachowują kierunek pionowy, podczas gdy powyżej poziomu b , a więc na przestrzeni ponad elektrodami, stwierdzamy wyraźne pochylenie. Ślady te są pochylone skutkiem dwu ruchów: kliszy w kierunku poziomym (co odpowiada osi czasu), oraz pary w kierunku pionowym. Znając prędkość ruchu kliszy oraz zmniejszenie, jakie daje stosowany układ optyczny, można z kąta pochylenia świecącej smugi wyliczyć prędkość ruchu pary. Prędkość ruchu kliszy oceniamy z liczby błysków, danych przez prąd przemienny o znanej częstotliwości. Transformator zasilany był prądem miejskim, dającym 100 błysków na sekundę.



Rys. 3.

Pochylenie obrazu smugi świecącej wyznaczano za pomocą pomiarów mikrofotometrycznych w sposób następujący: na kliszy kreślono na różnych wysokościach kilka poziomów równoległych do osi czasu i fotometrowano kliszę na tych wysokościach, posługując się mikrofotometrem samopiszącym M o l l a. Na krzywych, otrzymanych w ten sposób, największości zaczernień kliszy i ich stopniowe przesuwanie się zaznaczone są bardzo wyraźnie. Znając różnice wysokości poziomów fotometrowania i odpowiednie przesunięcia największości zaczernienia, z łatwością wyrachować można pochylenie smugi świecącej na kliszy i stąd prędkość pary.

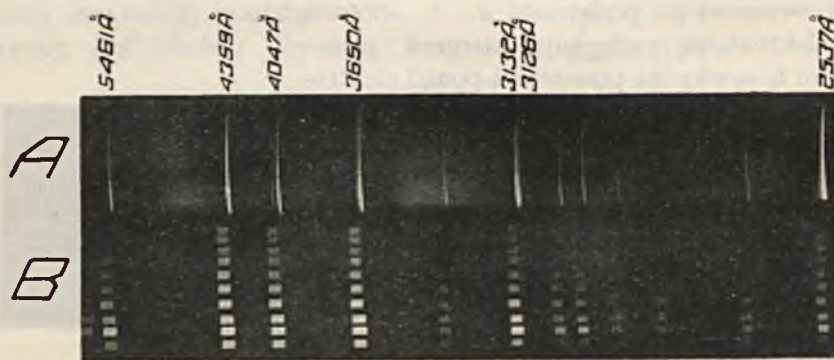
Z licznych pomiarów otrzymano na prędkość pary wartość około 75 m/sek.

Celem zbadania prawa gaśnięcia poszczególnych prążków widmowych, parę rtęci pobudzano do świecenia w rurze R (rys. 2) przy pomocy baterji

akumulatorów o znacznej pojemności, dającej napięcie 620 V. Zauważyć można wówczas silne świecenie pary pomiędzy elektrodami i stopniowe zmniejszanie się natężenia światła w miarę oddalania się pary ku górze.

Zmniejszony obraz smugi świecącej rzucano na szczelinę kwarcowego spektrogratu *K*. Dzięki dość znacznej długości szczeliny i zastosowaniu silnie zmniejszającego układu soczewek kwarcowych *S*, fotografie widmowe obejmują strumień świecącej pary długości przeszło 15 cm. Na szczelinę skierowane było światło z przestrzeni ponad elektrodami; w ten sposób otrzymano wprost na kliszy obraz przebiegu gaśnięcia poszczególnych prążków. Wpływ światła rozproszonego możemy uważać za bardzo mały, ponieważ z klisz, służących do wyznaczenia prędkości ruchu pary, widać, że natężenie światła rozproszonego jest znikome w stosunku do natężenia świecenia opóźnionego.

Rys. 4 *A* daje obraz fotograficzny, otrzymany w sposób opisany powyżej.



Rys. 4.

§ 3. Pomiary fotometryczne.

Z rys. 4 widzimy, że widmo składa się z prążków stopniowo zanikających lecz nieco wykrzywionych. Ta ich cecha uniemożliwia w praktyce fotometrowanie kliszy wzdłuż prążków; wobec tego okazało się konieczne fotometrowanie wzdłuż widma na szeregu odpowiednio wybranych poziomów. Zwróćmy uwagę na to, iż przy zastosowaniu tu dość znacznego rozciągnięcia widma, długość prążków jest różna dla różnych długości fal, a zatem należało dla każdego prążka wyznaczyć zmniejszenie układu optycznego. Na podstawie tych danych (wyznaczonych zapomocą specjalnych fotografii widm), z obu stron kliszy nakreślono poziomy, przecinające poszczególne prążki w punktach, które odpowiadają tym samym punktom rury. Pomiary fotometryczne, wykonane przy pomocy samopiszącego mikro-fotometru termoelektrycznego *M o H a*, dają krzywe przezroczystości kliszy.

Drogą prostego rachunku otrzymujemy z nich krzywe zaczerwień. Ale, jak wiadomo, zaczerwienie kliszy nie jest w stosunku prostym do natężenia padającego światła. Związek pomiędzy zaczerwieniem kliszy a na-

tężeniem światła daje się wyrazić w postaci $Z = \log \frac{J^{\gamma} t^{\rho}}{A}$ co w przypadku

porównywania różnych punktów tego samego prążka, czy różnych prążków tej samej kliszy, możemy sprowadzić do postaci

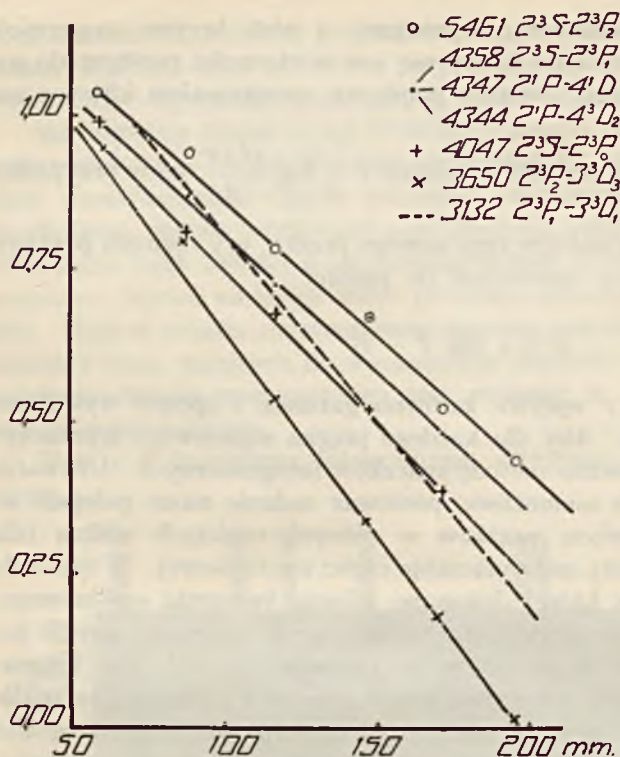
$$Z = \gamma \log J + B$$

Na wartość stałej γ wpływa zarówno gatunek i sposób wywołania kliszy jak i długość fali. Aby dla każdego prążka widmowego wyznaczyć wartość stałej γ , zastosowano metodę znaczków fotograficznych. Używanie do tego celu nikoli było niemożliwe, ponieważ zadanie nasze polegało na wyznaczeniu praw gaśnięcia prążków w różnych częściach widma (dla różnych seryj widmowych), nie wyłączając części nadfioletkowej. W tym celu na tej samej kliszy, na której dokonano zdjęcia świecenia opóźnionego, fotografowano widmo rtęci (rys. 4 B), zmieniając w określony sposób natężenie światła. Mianowicie zmieniano je, zbliżając lub oddalając umieszczoną na ławie optycznej kwarcową lampę rtęciową L , służącą za źródło światła (rys. 2). Ławę ustawiono pod kątem prostym do osi spektrografu; światło lampy rzucano na szczelinę spektrografu przez odbicie od płasko-równoległej płytki kwarcowej Z , ustawionej pionowo i pod $\approx 45^{\circ}$ do osi spektrografu. Szczelinę spektrografu, przy niewielkiej jej długości, rozszerzano znacznie, aby otrzymać znaczki większych rozmiarów. Czas naświetlania wszystkich znaczków był dokładnie ten sam, przyczem pilnie zwracano uwagę na to, by natężenie prądu w obwodzie lampy było stałe; do zasilania jej używano prądu baterji akumulatorów o znacznej pojemności.

Przefotometrowanie szeregu otrzymanych w ten sposób widm, daje nam krzywe przezroczystości, z których znów łatwo obliczyć odpowiadające im zaczerwienia. Ponieważ stosunek natężeń światła dającego znaczki jest nam znany, możemy wyliczyć γ dla wszystkich prążków każdej kliszy.

§ 4. Gaśnięcie prążków i średni czas trwania ich nośników.

Dotychczas zbadano gaśnięcie pięciu prążków. Odkładając na osi odciętych odcinki, odpowiadające odległościom od katody, a na osi rzędnych logarytmy natężeń światła w danym punkcie rury, otrzymujemy wykresy, przedstawione na rys. 5.



Rys. 5.

Zależność ta wskazuje, iż zanik nośników rozpatrywanych prążków podlega prawu analogicznemu do praw przemian promieniotwórczych, lub jednocząsteczkowych reakcyj chemicznych, aczkolwiek w przypadku, rozpatrywanym tutaj, chodzi prawdopodobnie o przemiany wewnątrzatomowe.

W najprostszy sposób zdalibyśmy sprawę z takiego prawa zaniku, zakładając, iż świecenie opóźnione zawdzięczamy promieniowaniu przy stopniowym powrocie atomów odkształconych ze stanu wyższego do stanu niższego pobudzenia. Załóżmy, iż przy wyładowaniu N_0 atomów zostało doprowadzonych do pewnego stanu wzbudzenia. Z pomiędzy tych atomów, gasnących w każdej chwili w liczbie proporcjonalnej do całkowitej ich liczby, pozostanie na odległości x

$$N = N_0 e^{-\alpha \frac{x}{v}}$$

gdzie v jest prędkością pary, a α współczynnikiem, charakteryzującym trwałość wyższego stanu odkształcenia.

Natężenie światła, proporcjonalne do liczby wypromieniowanych kwantów energii w jednostce czasu, będzie według uczynionych założeń

¹⁾ l. c.

Widzimy, iż linje te są bardzo zbliżone do prostych. Wykresy te zgodne są zatem z wynikami, otrzymanymi przez S. Pieńkowskiego¹⁾ dla prążków widma rtęci w dziedzinie widzialnej.

Z prostolinijności wykresu wynika, iż zależność natężenia światła od odległości jest wykładnicza. A więc przyjmując, iż na danym odcinku rury prędkość jest stała, wnioskujemy, iż zanik świecenia w czasie jest również wykładniczy.

proporcjonalne do liczby atomów, powracających w jednostce czasu do stanu niższego pobudzenia (względnie do stanu normalnego), a więc będzie dane przez

$$J = k \frac{dN}{dt} = k_1 e^{-\alpha \frac{x}{v}}$$

Taką zależność daje istotnie doświadczenie.

Rozwijając dalej to pierwotne założenie, możemy, znając prędkość pary, z łatwością obliczyć czas T połowicznego zaniku świecenia, a stąd średnie życie τ atomów pobudzonych, które związane jest z T znaną zależnością

$$\tau = T : \ln 2$$

Obliczone w ten sposób wartości zebrane są w tablicy I.

Tablica I.
Średni czas trwania nośników prążków

τ	λ	T y p
1,1. 10^{-4} sek	5461	$2^3S-2^3P_2$
	4359	$2^3S-2^3P_1$
1,2. 10^{-4}	4348	2^1P-4^1D
	4344	$2^1P-4^3D_2$
1,1. 10^{-4}	4047	$2^3S-2^3P_0$
7,7. 10^{-5}	3650	$2^3P_2-3^3D_3$
7,7. 10^{-5}	3131	$2^3P_1-3^3D_1$

Czas, podany wyżej, jest niezmiernie długi w porównaniu z przewidywanym dla jednego aktu świecenia. I tutaj bodaj tkwi główna trudność.

Ze względu na dużą gęstość pary trudno w danym przypadku przypuścić istnienie znanych obecnie stanów metatrwałych, które mogłyby wyjaśnić przyczynę tak powolnego gaśnięcia.

Należy jednak przypomnieć, iż w literaturze znajdujemy nawet dla średniego czasu trwania pobudzenia oddzielnego atomu wartości jeszcze większe. Tak np. Tolman¹⁾ podaje na podstawie pomiarów F ü c h t b a u e r a dla jodu $\tau = 3 \cdot 10^{-3}$ sek. a nawet dla pasm HCl i HF z pomia-

¹⁾ R. C. Tolman, Phys. Rev. 23, 699 (1924).

rów I m e s a¹⁾ $\tau = 0,01$ do $0,9$ sek. L. H a y n e r²⁾ w pracy uprzednio przytoczonej znajduje $\tau = 10^{-3}$ sek.; również i l o r d R a y l e i g h³⁾ wspomina, iż czas świecenia aureoli w luku rtęciowym przekracza $2 \cdot 10^3$ — sek. Nie jest istotnie wykluczone, iż w odpowiednich warunkach pewne stany atomów mogą przetrwać czas dłuższy. Przytoczmy choćby poprawne pomiary D o r g e l o⁴⁾ i M e i s s n e r a⁵⁾, które dają wartości jeszcze większe od otrzymanych przez nas. Nie jest więc wykluczone występowanie stanów, których trwanie wynosi dziesięciotysięczne części sekundy.

Próba wyjaśnienia przyczyn badanego zjawiska przez założenie t. zw. świecenia rekombinacji nie daje zadawalających wyników.

Właściwie fakt istnienia tego typu świecenia nie jest ostatecznie stwierdzony, jak to nawet wynika z krytycznej analizy F r a n c k a i J o r d a n a⁶⁾.

W zastosowaniu do rozpatrywanego przez nas przypadku niezgodny jest z tym poglądem fakt, że obecność większej liczby jonów trwa znacznie dłużej niż wyliczony przez nas czas świecenia. Poza-tem założenie prawa rekombinacji prowadzi do wniosku, iż zależność logarytmów natężeń i przebytej przez parę świecącą drogi powinna mieć postać $\log J = A - 2 \log (I + Bx)$, krzywej wklęsłej ku górze, wówczas gdy doświadczenie daje linię prostą. Nawet ograniczenie rekombinacji do zobojętnienia jonów dodatnich przez wolne elektrony nie doprowadzi prawdopodobnie do otrzymanej doświadczalnie prostej zależności wykładniczej.

Oprócz założenia występowania stanów długotrwałych, oraz ewentualnej roli rekombinacji, nasuwa się myśl możliwości wielokrotnych pobudzeń już w samej masie świecącej, poza linią wyładowania. Przeciwno tej hipotezie przemawia jej nieokreśloność, jednak na podstawie danych znanych nam dotychczas nie może być ona bezwzględnie odrzucona.

Dopiero bliższe zbadanie zanikania prążków różnych seryj może będzie mogło rzucić nieco światła na tę sprawę i wykazać, czy występują jakieś ściślejsze związki pomiędzy zanikaniem różnych stanów.

§ 5. W y n i k i.

Świecenie opóźnione pary rtęci obserwowano w strumieniu porywanej pary, poza linią wyładowania.

Pomiar prędkości pary dał wartość 75 m/sek.

1) E. S. I m e s, *Astrophys. J.* 50, 251 (1919).

2) L. H a y n e r, l. c.

3) L o r d R a y l e i g h, l. c.

4) H. B. D o r g e l o, *ZS. f. Phys.* 34, 766 (1925); *Physica* 5, 429 (1925).

5) K. W. M e i s s n e r, *Ann. d. Phys.* 76, 124 (1925); *Phys. ZS.* 26, 687 (1925).

6) J. F r a n c k u. P. J o r d a n. *Anregung von Quantensprüngen d. Stösse* Berlin. 1926.

Otrzymane fotografie widmowe świecenia opóźnionego pozwoliły przy pomocy metody znaczków świetlnych oraz fotometrowania klisz określić gaśnięcie pięciu prążków widmowych.

Otrzymane wykresy wskazują, iż gaśnięcie odbywa się według prawa wykładniczego.

W założeniu, iż w omawianem świeceniu niema ponownych pobudzeń, otrzymano dla czasu trwania nośników różnych prążków wartości od 1,1. 10^{-4} sek. do 7,7. 10^{-5} sek. (tabl. I).¹⁾

Pragnę na tem miejscu jaknajserdeczniej podziękować P. Prof. D r. S. Pieńkowskiemu za łaskawe wskazanie mi tematu oraz za stałe kierownictwo i cenne wskazówki podczas trwania tej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 6 stycznia 1927.

¹⁾ Przypisek w czasie druku: Ostatnio ukazała się praca lorda Rayleigha (Proc. Roy. Soc. London [A] 114, 620 [1927]), w której autor podaje czas gaśnięcia pasm widma rtęci tego samego rzędu wielkości.

Henryk Niewodniczański.

O fluorescencji pary rtęci¹⁾.

On the Fluorescence of Mercury Vapour.

Abstract.

R. W. Wood²⁾ and Wood and van der Lingen³⁾ have found that the fluorescence of mercury vapour cannot be excited in quiescent vapour, but only in vapour which is being distilled from the liquid metal at a temperature of 150° C or more. These authors have arrived at this conclusion as result of experiments made with several exhausted quartz vessels containing mercury. These vessels were heated and illuminated by an aluminium spark. The fluorescence occurred only in the case when the distillation or a stronger evaporation took place, namely, when a part of the vessel was cooled by an air blast or when the temperature of the entire vessel was rising. If the temperature remained constant for a short time or fell, the effect disappeared altogether. Wood has supposed that metastable diatomic molecules Hg_2 may be evaporated from the liquid surface. According to his view only metastable compound Hg_2 may exhibit the fluorescence.

The visible fluorescence could be excited by any line belonging to the absorption bands of mercury vapour. Therefore, it seemed probable that the molecules Hg_2 leaving the liquid surface are also responsible for the band absorption of mercury vapour. Hence it was to be expected that more intensive absorption bands near the lines λ 2537 Å. U. and λ 1849 Å. U. appear in the freshly formed than in the quiescent vapour. In order to test this assumption a few experiments have been made.

¹⁾ Niektóre wyniki pracy niniejszej były uprzednio opublikowane w *Nature*, 117, 555 (1926) i 118, 877, (1926).

²⁾ R. W. Wood, *Proc. Roy. Soc. (A)* 99, 362 (1921).

³⁾ R. W. Wood and J. S. van der Lingen, *Astrophys. Journ.* 54, 149, (1921).

A quartz Dewar flask (fig. 1) carefully cleaned and dried by heating, containing between its walls a certain amount of pure liquid mercury was used. It was connected with a constantly working mercury vapour pump and heated in an electric furnace. By introducing into the Dewar flask some liquid air a strong distillation from the liquid surface towards the bottom *A* of the flask could be obtained. The stream of the distilling vapour became nearly unidirectional because each molecule striking the cooled wall of the vessel was immediately kept still. During such a distillation the absorption spectrum of the distilling mercury vapour was taken with a quartz spectrograph. The absorption band surrounding the absorption lines λ 2539,4 Å. U. and λ 2536,7 Å. U. was compared with the similar band in the absorption spectrum of the quiescent saturated mercury vapour of the same density. These spectra were obtained by letting the rays pass through an uniformly heated previously evacuated and sealed quartz tube containing some liquid mercury. The absorbing layer of the vapour was the same as that of the Dewar flask (6 cm). The only way of measuring the vapour density was comparing of the intensities of the absorption line λ 2536,7 Å. U. in Dewar flask with those of the saturated vapour, for during the distillation the vapour density became gradually smaller with decreasing temperature of the liquid surface¹). The intensity curves of the absorption spectra were obtained by means of a microphotometer consisting of the Moll's microthermopile in connection with the Moll's galvanometer. No difference could be detected on the spectrophotograms of the absorption band of freshly formed mercury vapour and those of quiescent vapour.

These results were in disagreement with the views expressed by Wood on the ground of his experiments on the fluorescence of mercury vapour. In order to settle this question some experiments on the fluorescence of mercury vapour were performed. Special care has been taken to maintain the mercury vapour at precisely definite conditions.

First experiments upon this subject were made with the mentioned quartz Dewar flask designed for absorption measurements. The fluorescence was excited by a mercury arc lamp or by condensed sparks between electrodes of aluminium, cadmium and zinc. When the temperature of the entire vessel was kept constant at about 155° C or higher, green fluorescence limited to the beam of the exciting light was definitely observable. With increasing temperature the fluorescence became stronger. When the temperature fell, the fluorescence became gradually fainter and disappeared only at about 155° C, which is not in agreement with Wood's

¹) The intensity of the absorption line λ 2536,7 Å. U. is assumed to depend on the vapour density only.

experiments referred to above. Moreover, by a local cooling of the wall of the vessel by means of an air blast or water, the intensity of fluorescence diminished with diminishing vapour density, instead of rising as reported by Wood.

These experiments were, however, not considered convincing, since in the vessel connected with the pumps a distillation, weak as it might be, could possibly take place. In order to avoid this difficulty, some experiments with sealed vessels were performed. Two quartz tubes provided with quartz plates at the ends were used successively. Each tube containing a few drops of mercury was heated in an electric furnace closed by quartz windows (fig. 2); the temperature was measured at three different places by means of a thermometer and two thermopiles fastened to the walls of the tube. The fluorescence was excited by strong condensed sparks with electrodes of *Al*, *Cd*, and *Zn* and by the wide mercury line λ 2537 Å. U. from the spectrum of the water-cooled mercury arc lamp (Kromayer type). The fluorescence radiation was observed visually and photographically. The fluorescence spectrum was taken with a quartz as well as a glass spectrograph. The results obtained in these experiments fully confirm the previous ones. The intensity of fluorescence remains unchanged if the entire tube is kept at constant temperature, i. e. when distillation and stronger evaporation — as by rising temperature — are avoided. No increase of the fluorescent radiation results from local cooling of the vessel.

The total intensity of the visible fluorescence in saturated mercury vapour as well as that of different bands and lines in the visible and ultraviolet part of the spectrum is, for a given exciting light, a function of the temperature only.

The spectrum of the fluorescence radiation excited by different light sources was investigated. It was found by means of a quartz monochromator that only lines of wave-length below 2150 Å. U. in the *Al*, *Cd* and *Zn* sparks can excite the fluorescence. The fluorescence spectra excited by various sparks did not materially differ from one another apart from the intensity of the entire spectrum. The part of the spectrum situated on the long wave-length side of the line λ 2537 Å. U. is similar to that excited monochromatically by the line λ 2537 Å. U.

In the fluorescence spectrum of mercury vapour excited by an *Al* spark, the line λ 2536,7 Å. U. appears at about 130° C, its intensity grows with the temperature, reaches a maximum value at about 230° C and then rapidly decreases and vanishes at about 260° C. The band situated on the long wave-length side of this line and the line λ 2539,4 Å. U. disappear only at about 280° C (fig. 3). When excited by cadmium spark, the fluorescence is considerably weaker: the line λ 2536,7 Å. U. in its spectrum appears only at about 150° C.

In the spectrum of the fluorescence light of mercury vapour excited by an aluminium spark, besides the bands and lines observed by van der Lingen and Wood¹⁾, the line λ 4358 Å. U. ($2^3P_1-2^3S$) was found. It appears at about 200° C as a very faint line, gets stronger with rising temperature, and reaches the maximum at 230° C — 270° C, slowly declining at still higher temperatures; at 310° C it is scarcely seen (the λ 4358 Å. U. is the left line of the doublet shown in fig. 4). No trace of two other lines λ 5461 Å. U. ($2^3P_2-2^3S$) and λ 4047 Å. U. ($2^3P_0-2^3S$) of the triplet $2^3P_1-2^3S$ could be found.

The experiments with the saturated mercury vapour suggest the possibility of exciting the fluorescence in the unsaturated mercury vapour. For this purpose some experiments have been carried out. An evacuated and sealed quartz tube was used containing an amount of mercury just sufficient to fill the vessel with saturated vapour at about 240° C. The vessel was heated in an electric furnace closed with quartz windows. The temperature was measured by a thermometer and a thermopile fixed to the walls of the tube in two different places. The fluorescence excited by a condensed aluminium spark was observed visually and the spectrum taken with a quartz spectrograph. With rising temperature the minute mercury droplets in the vessel disappear gradually. At about 240° C the last droplets vanish, the intensity of the fluorescence remaining unchanged. The intensity did not change either when the vessel was heated to 355° C or kept for several hours at some constant temperatures above 300° C. The intensities of single bands and lines of the fluorescence spectrum remain likewise practically unchanged. The appearance of the spectrum is practically the same as in the case of saturated mercury vapour at about 240° C, and this proves that above 240° C the vapour was really unsaturated. Indeed, for the saturated mercury vapour the line λ 2537 Å. U. would disappear at about 260° C, and similarly the band situated on the long wavelength side of this line at about 280° C.

Previous experiments have shown that with changing vapour density (by varying the temperature of the saturated vapour) the fluorescence changes. In the following experiments the vapour density above 240° C was constant and the fluorescence remained very nearly constant.

These results may be summed up by saying that for a given exciting light the fluorescence of mercury vapour depends mainly on the density of the vapour. The age of the vapour is of no importance.

It seems very probable that the first stage of excitation of the mercury vapour fluorescence by sparks might be explained by means of „quasi-molecules“. The theory of „quasi-molecules“ was suggested by Born

¹⁾ loc. cit.

and Franck¹⁾ to explain the continuous absorption bands of monatomic vapours. According to this theory a light quantum corresponding to a line situated at the long wave-length side of the absorption line λ 1849 Å. U. (1^1S-2^1P) may be absorbed by an atom during a collision with another atom. That causes the transition of electron from 1^1S to 2^1P energy level. Further inelastic collision of the excited atom may cause the transition of the electron from 2^1P to 2^3P_1 level. From 2^3P_1 the electron may return to the normal 1^1S level emitting the line λ 2536,7 Å. U. Simultaneously, collisions of some excited atoms (the electron at the 2^3P_1 level) with unexcited atoms certainly lead on an unknown way to the emission of the continuous fluorescence bands.

The appearance of the line λ 4358 Å. U. ($2^3P_1-2^3S$) in the fluorescence spectrum excited by an *Al* spark suggests another transition of the electron from 2^1P to 2^3P_1 energy level (as shown in the fig. 5). This assumption implies the existence of the radiation of λ 12072 Å. U. in the *Al* spark spectrum. In order to test this conclusion the beam of exciting light from an *Al* spark was sent through a quartz absorption vessel with 11 mm layer of water. According to the recent measurements of Collins²⁾ this layer of water reduces the intensity of radiation at the wave-length λ 12072 Å. U. to $1/26$ of its initial value. The intensity of the fluorescence excited through this water filter was but a little weaker than without filter whereas the line λ 4358 Å. U. disappeared completely. These results confirm the views stated above.

Physical Laboratory, Stefan Batory University, Wilno, Poland.

The manuscript received February 28-th, 1927.

§ 1. Wstęp.

Treść pracy niniejszej stanowią doświadczenia wykonane w celu zbadania warunków wzbudzenia fluorescencji pary rtęci oraz widma tej fluorescencji i jego zależności od rodzaju światła pobudzającego. Zadanie to podjęte było naskutek bezpośrednio przedtem uzyskanych wyników doświadczeń nad absorbcją pasmową pary rtęci w stanie destylacji.

W widmie absorbcyjnym czystej pary rtęci występują pasma ciągle Pasma w pobliżu prążka absorbcyjnego λ 2537 Å było zbadane przez Wooda³⁾ oraz Starka i Wendta⁴⁾. Stwierdzono, że w parze

¹⁾ M. Born u. J. Franck, ZS. f. Phys. 31, 411 (1925).

²⁾ J. R. Collins, Phys. Rev. 26, 771 (1925).

³⁾ R. W. Wood, Astrophys. Journ. 26, 41 (1907) i Phil. Mag. 18, 240 (1909).

⁴⁾ J. Stark u. G. Wendt, Phys. ZS. 14, 567 (1913).

rtęci występuje w absorbcji w pobliżu silnego prążka λ 2536,7 Å względnie słabszy prążek λ 2539,3 Å. Ze wzrostem temperatury a jednocześnie też gęstości pary (w wypompowanym naczyniu kwarcowym zawierającym nieco ciekłej rtęci), te dwa prążki stopniowo zlewają się ze sobą, tworząc jedno pasmo, które przy dalszym wzroście gęstości pary rtęci rozszerza się znacznie w kierunku większych długości fal, zachowując stałą granicę od strony fal krótszych. W sposób podobny do opisanego zachowuje się też drugie pasmo absorbcyjne w parze rtęci, które znajduje się w pobliżu prążka absorbcyjnego λ 1849 Å. Pod względem natężenia i szerokości pasmo to jest znacznie wybitniejsze od pasma absorbcyjnego przy λ 2537 Å ¹⁾.

Prócz tych dwóch wybitnych pasm występuje w absorbcji w parze rtęci jeszcze jedno pasmo, które zachowuje się w sposób odmienny od poprzednich. Mianowicie, cztery słabe prążki absorbcyjne λ 2346, 2339, 2334 i 2331 Å przy wzroście gęstości pary zlewają się ze sobą, tworząc pasmo, które stopniowo rozszerza się ku falom krótszym.

Pasma absorbcyjne przy λ 2537 Å i 1849 Å nawet przy silnem rozszczepieniu nie dały się rozłożyć na prążki składowe i wydają się zupełnie ciągłe. Dla wytłumaczenia tego faktu zgodnie z kwantową teorią widm pasmowych przypuszczano, że nośnikiem pasm absorbcyjnych przy λ 2537 Å i 1849 Å jest cząsteczka Hg_2 , posiadająca znaczny moment bezwładności (złożona z dwóch atomów Hg , luźnie ze sobą związanych). A więc, wbrew

faktowi znanemu z wielką dokładnością z pomiarów $\frac{c_p}{c_v}$ ²⁾ i gęstości ³⁾, że para rtęci jest w ogromnie przeważającej części jednoatomową, trzeba było przyjąć istnienie w pewnych warunkach cząsteczek Hg_2 .

Dla wyjaśnienia sposobu powstawania cząsteczek Hg_2 wielkie znaczenie posiada znajomość warunków wzbudzenia fluorescencji w parze rtęci; stwierdzone bowiem zostało w szeregu prac *W o o d a*, że tę fluorescencję mogą pobudzać wszelkie prążki, leżące w obszarach pasm absorbcyjnych pary rtęci, a to przemawiało za identycznością nośników absorbcji pasmowej i fluorescencji pary rtęci.

Fluorescencja pary rtęci była po raz pierwszy zaobserwowana i badana przez *H a r t l e y a* ⁴⁾. Wiązkę światła gęstej iskry o elektrodach z ołowiu i kadmu lub też z cyny i kadmu przepuszczał *H a r t l e y* przez otwarte naczynie kwarcowe, zawierające rtęć. *H a r t l e y* obserwował zieloną fluorescencję pary przy ścianie naczynia, przez którą światło pobudzające wchodziło, lecz tylko wtedy, gdy rtęć intensywnie wrzała. Z chwilą, gdy

¹⁾ J. C. Mc Lennan, Phil. Mag. 30, 695 (1915).

²⁾ Kundt u. Warburg, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 7, 353 (1876).

³⁾ v. Wartenberg, ZS. f. anorg. Chem. 56, 333 (1919).

⁴⁾ W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. (A) 76, 428 (1905).

wrzenie ustawało, lub też rtęć całkowicie przechodziła w stan pary o temperaturze, podnoszącej się powyżej temperatury wrzenia, fluorescencja gasła.

Widmo fluorescencji pary rtęci w próżni badał po raz pierwszy Wood¹⁾, który znalazł, że widmo to jest ciągle i rozciąga się w przybliżeniu od żółtej części widma do λ 3000 Å z bardzo wyraźnym minimum natężenia około λ 3600 Å. Ponadto Wood znalazł w tem widmie prążek emisyjny λ 2536,7 Å i jego słabszego towarzysza λ 2539,4 Å, w wypadku pobudzania pary iskrami aluminjową lub kadmową; przytem fluorescencję wywoływały ostatnie prążki aluminium lub grupa prążków kadmu, które leżą blisko głowicy pasma absorbcyjnego przy λ 1849 Å. Przy pobudzaniu iskrą kadmową fluorescencja była znacznie słabszą, aniżeli przy pobudzaniu iskrą aluminjową. Prążki λ 2536,7 Å i λ 2539,4 Å występowały dość silnie przy takiej gęstości pary, kiedy widzialna fluorescencja jeszcze wcale się nie ukazywała. Ze wzrostem temperatury, gdy widzialna fluorescencja ukazywała się i stawała się silniejszą, prążek λ 2536,7 Å słabł. Ponadto Wood wykazał, że fluorescencja zniknęła, kiedy para była przegrzana oraz w obecności domieszek powietrza, wprowadzanych do naczynia.

Wkrótce potem Steubing²⁾ znalazł w widmie fluorescencji pary rtęci, wzbudzonej iskrą aluminjową, poza wymienionymi prążkami i pasmami, jeszcze prążek λ 2346 Å oraz rozlane pasmo, które rozciąga się od tego prążka do długości fal około 2100 Å.

W roku 1914 Phillips³⁾ badał fluorescencję pary rtęci przy wzbudzeniu monochromatycznym prążkiem λ 2537 Å rtęciowej lampy łukowej, chłodzonej wodą. W widmie tak pobudzanej fluorescencji stwierdził on występowanie bardzo intensywnego prążka rezonansowego λ 2536,7 Å oraz słabszych pasm, w których dostrzegł nie dwa, jak Wood, lecz cztery maxima natężenia.

Van der Lingen i Wood⁴⁾ znaleźli, że całkowite widmo fluorescencji pary rtęci jest otrzymywane przy pobudzaniu iskrą cynku. Widmo to tworzą:

1. Symetryczne ciągle pasmo od czerwieni do długości fal 3700 Å z maximum natężenia przy λ 4850 Å.
2. Podobne szerokie pasmo z maximum przy λ 3300 Å; obydwie te pasma zlewają się ze sobą przy długich ekspozycjach.
3. Niesymetryczne słabe pasmo, dokładnie zgodne z pasmem absorbcyjnym przy λ 2539 Å.
4. Niesymetryczne słabe pasmo, rozciągające się od λ 2349 Å do około λ 2100 Å.

¹⁾ R. W. Wood, Phil. Mag. 18, 240 (1909).

²⁾ W. Steubing, Phys. ZS. 10, 787 (1909).

³⁾ F. S. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) 89, 39 (1914).

⁴⁾ J. S. van der Lingen and R. W. Wood, Astrophys. Journ. 54, 149 (1921).

5. z prążki: λ 2536 Å i λ 2539 Å.

Wood sam oraz razem z van der Lingenem zajmował się w kilku pracach ustaleniem warunków wzbudzania fluorescencji pary rtęci.

Wood¹⁾ pisze: „Jednoatomowa para rtęci w równowadze z cieczą nie wykazuje fluorescencji przy żadnej gęstości ani też temperaturze. Fluorescencja zjawia się tylko w przypadku pary świeżo zwolnionej z ciekłego metalu, pary prawdopodobnie dwuatomowej rtęci. Wykazuje to fakt, że przy bardzo powolnym ogrzewaniu w piecyku elektrycznym wypompowanej kulki kwarcowej, zawierającej kroplę rtęci, fluorescencja jest zaledwie widoczna przy 170° C i wzrasta do znacznej intensywności przy 180° C (co najmniej dziesięciokrotny wzrost natężenia). Prężność pary z tym wzrostem temperatury podnosi się od 8 mm do 11 mm słupa rtęci. Jeśli teraz po wyłączeniu piecyka rozpocznie się ostygnięcie, wówczas fluorescencja znika, gdy temperatura spadnie o dwa stopnie, t. j. gdy rozpocznie się kondensacja“.

Van der Lingen i Wood²⁾ opisują szereg doświadczeń, które ich doprowadziły do wniosku, że fluorescencja nie może być wywołana w parze rtęci, będącej w równowadze z cieczą, a tembardziej w parze przegrzanej, lecz tylko w parze świeżo utworzonej, destylującej z powierzchni metalu przy temperaturze 150° C lub wyższej.

Franck i Grotrian³⁾ na podstawie rozważań wyników doświadczeń Phillipsa⁴⁾, które również sami powtórzyli, postawili odmienną hipotezę powstawania cząsteczek Hg_2 . A mianowicie, wysunęli przypuszczenie, że nietrwała („metastabile“) cząsteczka Hg_2 powstaje przy zderzeniu atomu rtęci niepobudzonego z atomem pobudzonym przez pochłonięcie prążka λ 2536,7 Å. Zgodnie z ich hipotezą, taka cząsteczka pochłania światło w obszarach pasm absorbcyjnych pary rtęci, oraz przy dysocjacji, która następuje podczas zderzeń lub w polu magnetycznym o natężeniu co najmniej 15 000 gaussów⁵⁾, może emitować promieniowanie o częstotliwościach, należących do obszaru pasm ciągłych w widmie fluorescencji.

Jednakże, w pracy nad pasmami absorbcyjnymi pary rtęci Franck i Grotrian⁶⁾ porzucają swą pierwotną hipotezę. Zniwala ich do tego przedewszystkiem fakt, znany im z doświadczeń Wooda i van der Lingena⁷⁾, że fluorescencja pasmowa pary rtęci daje się pobudzić przez światło, którego widmo nie zgadza się z prążkami absorbcyjnymi

1) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) 99, 362 (1921).

2) loc. cit.

3) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. 4, 89 (1921).

4) loc. cit.

5) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. 6, 35 (1921).

6) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. 3, 195 (1922).

7) loc. cit.

atomów *Hg* (w szczególności nie posiada prążka λ 2536,7 Å, lecz musi tylko przypadać w obszarze absorbcji pasmowej pary rtęci. Ich własne doświadczenia wykazały również, że pasmo absorbcyjne przy λ 2540 Å występuje także niezależnie od tego, czy światło o długości fali 2536,7 Å wpada do naczynia absorbcyjnego, czy też nie. Na podstawie mikrofoto-metrycznych pomiarów absorbcji pasma przy λ 2537 Å w parze przegrzanej o kilku różnych gęstościach, Franck i Grotrian stwierdzają zmniejszenie się natężenia tego pasma ze wzrostem temperatury i tłumaczą ten fakt tem, że w parze rtęci istnieje zawsze pewna część cząsteczek dwu-atomowych, która ze wzrostem temperatury pary przy zachowaniu stałej gęstości zmniejsza się. Cząsteczki te podług Francka i Grotriana powodują absorbcję pasmową.

§ 2. Absorbcja pasma przy λ 2537 Å w parze rtęci destylującej.

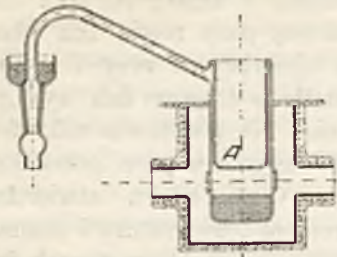
Wnioskiem, logicznie wypływającym z podanych powyżej wyników prac Wooda nad warunkami wzbudzenia fluorescencji pary rtęci, było, że przy parowaniu rtęci z powierzchni cieczy wychodzą cząsteczki dwu-atomowe *Hg₂*, które następnie po upływie pewnego czasu rozpadają się na pojedyncze atomy *Hg*.

Wniosek ten należało sprawdzić przez pomiary absorbcji. Jeśli bowiem warunki występowania fluorescencji, podane przez Wooda, odpowiadają rzeczywistości, to w widmie pary świeżo utworzonej należałoby oczekiwać silniej rozwiniętych (o większym natężeniu i szerszych) pasm absorbcyjnych w pobliżu prążków absorbcyjnych λ 2537 Å i λ 1849 Å, aniżeli w widmie pary „starszej“ o tej samej gęstości, np. pary, będącej w równowadze z ciekłą rtęcią w naczyniu wypompowanym i zamkniętem.

Zadanie, mające na celu porównanie ze sobą widm absorbcyjnych pary rtęci w stanie równowagi ze swą cieczą i pary rtęci o tej samej gęstości, lecz zawierającej większą ilość takich cząsteczek, które świeżo wyparowały z powierzchni ciekłej, stanowiło treść pracy, wspomnianej na początku § 1. Pracy tej tutaj obszerniej opisywać nie będę, lecz podam tylko pokrótce metodę doświadczeń i ogólny ich wynik.

W doświadczeniach tych ograniczyłem się do pasma absorbcyjnego przy λ 2537 Å, ze względu na trudności doświadczalne badań widmowych w dalszym nadfiolecie, oraz na fakt, o którym wspomniałem już we wstępie, że obydwa ciągle pasma absorbcyjne (przy λ 2537 Å i λ 1849 Å) zawsze występują razem i zachowują się podobnie.

Parę rtęci, złożoną w przeważającej części z cząsteczek, świeżo utworzonych przez wyparowanie z powierzchni cieczy, uzyskiwano przez odpowiednią konstrukcję kwarcowych naczyń absorbcyjnych. Naczynia te



Rys. 1.

posiadały kształt naczyń Dewara. Naczynie, używane do właściwych pomiarów, przedstawione jest w przekroju osiowym na rys. 1. Naczynie to było połączone przy pomocy uszczelnienia rtęciowego z dalszą aparaturą szklaną, prowadzącą do pomp; posiadało ono dwa okienka z wtopionych płaskorównoległych płytek kwarcowych, odległość pomiędzy nimi wynosiła około 6 cm. Piecyk elektryczny zaopatrzony w trzy boczne tubusy (też piecyki), otaczał naczynie. Naczynie zawierało wewnątrz czystą rtęć (kilkakrotnie przedestylowaną w próżni), której poziom leżał mniej więcej o 2 cm poniżej płaskiego dna *A* wewnętrznej części naczynia.

Po wlaniu do naczynia ciekłego powietrza wytwarzał się prąd parującej pary rtęci, skierowany od powierzchni ogrzanej cieczy ku płaskiemu dnu *A*. Wszystkie cząsteczki pary rtęci, uderzające w dno *A*, musiały doń przymarzać, ponieważ temperatura wrzenia ciekłego powietrza jest niższa od temperatury „krytycznej“ pary rtęci, wynoszącej około -130°C ¹⁾; a więc prąd pary rtęci był niemal jednokierunkowy.

W czasie takiej właśnie destylacji naczynie było prześwietlane, przyczem widmo absorbcyjne fotografowano za pomocą spektrografu kwarcowego. Jako źródła światła, używano mety iskrowej o elektrodach z ołowiu, której widmo w otoczeniu prążka $\lambda 2537 \text{ \AA}$ posiada dość szerokie pasmo ciągłe. Widma absorbcyjne pary nasyconej, potrzebne do porównania, uzyskiwano, prześwietlając ogrzewaną w piecyku elektrycznym wypompowaną i zatopioną rurkę kwarcową, zawierającą nieco rtęci, w której grubość warstwy pochłaniającej (odległość pomiędzy płytkami kwarcowymi, zamykającymi rurkę) była taka sama, jak w naczyniu Dewara (około 6 cm)²⁾.

Miejsca na kliszach w otoczeniu prążka $\lambda 2537 \text{ \AA}$ były fotometrowane. Porównywano ze sobą widma absorbcyjne, uzyskane w obu naczyniach przy tej samej gęstości pary rtęci; przytem miarą gęstości pary było natężenie prążka absorbcyjnego $\lambda 2536,7 \text{ \AA}$, zależne tylko od gęstości pary. Ogromnie utrudniał badania fakt, że fotometrować trzeba było widma bardzo mało kontrastowe, uzyskane przy nieznacznej gęstości pary. Przyczyną tego było bardzo szybkie i znaczne oziębianie się powierzchni rtęci przy destylacji w naczyniu Dewara, którego skutkiem było stopniowe

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50, 472 (1916),

R. W. Wood, Phil. Mag. 32, 364 (1916),

J. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 58, 505 (1919).

²⁾ Naczynie to, zarówno jak i opisane powyżej naczynie kwarcowe Dewara, było wykonane przez firmę Hauff u. Buest w Berlinie.

zmniejszanie się gęstości destylującej pary. Wypróbowano bezskutecznie cały szereg metod mikrofotometrowania (głównie używając komórki fotoelektryczne); dopiero zastosowanie mikrotermostosu systemu Molla w połączeniu z galwanometrem Molla dało wyniki zadawalające.

W widmach tych pasmo absorbcyjne redukowało się do śladu prążka λ 2539,4 Å i do obszaru pomiędzy tym prążkiem a prążkiem λ 2536,7 Å. Porównywanie krzywych, uzyskanych z fotometrowania, pozwoliło stwierdzić, że absorbcja tego pasma w parze rtęci, złożonej w przeważnej części z takich cząsteczek, które świeżo opuściły powierzchnię cieczy, nie różni się dostrzegalnie od absorbcji w parze o tej samej gęstości, lecz będącej w równowadze z cieczą. Różnica, w postaci silniej rozwiniętego pasma absorbcyjnego w parze świeżo utworzonej, musiałaby istnieć, gdyby rtęć parowała w postaci cząsteczek dwuatomowych, rozpadających się na pojedyncze atomy dopiero po upływie pewnego czasu.

Doświadczenia te nie potwierdzały hipotezy, wysuniętej przez Wooda dla wytłumaczenia podanych przez niego warunków wzbudzania fluorescencji pary rtęci.

§ 3. Doświadczenia początkowe nad fluorescencją pary rtęci.

Wyniki doświadczeń nad absorbcją pary rtęci w stanie destylacji nie dawały się wcale pogodzić z warunkami występowania fluorescencji tej pary, podanymi przez Wooda. Jeśli bowiem jedynie przy intensywnym parowaniu rtęci powstawały cząsteczki, które wykazywały fluorescencję pasmową, dającą się wzbudzić wszelkimi prążkami, przypadającymi w obszarach pasm absorbcyjnych widma pary rtęci, to taka świeżo utworzona para musiałaby z konieczności wykazywać również znacznie intensywniejszą absorbcję pasmową. Doświadczenia jednak nie wykazały tej różnicy natężenia absorbcji pasmowej.

Wobec tego, w celu wyjaśnienia sprawy, względnie usunięcia sprzeczności wyników otrzymanych w tej pracy z wynikami prac Wooda i vanderLingena, wykonano doświadczenia nad fluorescencją pary rtęci, w szczególności zaś nad znaczeniem dla wzbudzania fluorescencji warunku świeżości pary.

Początkowe doświadczenia zostały przeprowadzone nad fluorescencją pary rtęci w większym naczyniu absorbcyjnym w kształcie naczynia Dewara (zob. rys. 1).

Fluorescencję pobudzałem głównie gęstymi iskrami o elektrodach z aluminium, kadmu i cynku, do których prąd brałem z wtórnego obwodu cewki indukcyjnej zasilanej przez stały prąd miejski, o natężeniu około 20 amp., przechodzący przez przerywacz elektrolityczny Wehnelta; jako pojemności włączanej równoległe do mety iskrowej, używałem kon-

densatorów Mościckiego. Mety iskrowe umieszczałem w pobliżu jednego z bocznych tubusów piecyka (zob. rys. 1); w tubusie umieszczałem przesłone podwójną o małych otworach kołowych, przez co usuwałem rozpraszanie światła iskry przez boczne ścianki naczynia Dewara, przeszkadzające w znacznej mierze obserwacji fluorescencji.

Fluorescencja, obserwowana wizualnie, występowała w postaci zielonego świecenia wzdłuż wiązki światła pobudzającego. Natężenie fluorescencji przy takiej samej gęstości pary oraz tych samych elektrycznych warunkach iskry zależało od materiału jej elektrod; najsilniejsze było przy pobudzaniu iskrą aluminową, znacznie słabsze przy iskrze kadmowej, jeszcze nieco słabsze przy cynkowej. Podobna widzialna fluorescencja występowała również przy pobudzaniu światłem lampy lukowej rtęciowej, chłodzonej wodą, typu Kromaera, jakoteż przy pobudzaniu monochromatycznym szerokim prążkiem λ 2537 Å, wyodrębnionym z widma tej lampy przy pomocy monochromatora kwarcowego. Natomiast żaden z prążków widmowych światła iskier pobudzających, wyodrębnianych monochromatorem, o długości fali większej od 2150 Å, nie był w stanie wzbudzić fluorescencji. Stąd wynika, że przy pobudzaniu fluorescencji pary rtęci iskrami *Al*, *Cd* i *Zn* czynnymi są prążki o długościach fal, mniejszych od 2150 Å.

W czasie ogrzewania piecyka, przy powolnym podnoszeniu się temperatury naczynia, pierwsze ślady widzialnej fluorescencji ukazywały się w temperaturze około 155° C, następnie natężenie fluorescencji wzrastało początkowo bardzo szybko ze wzrostem temperatury naczynia do 220°—230° C, następnie zaś powolniej. Kiedy wyłączano prąd ogrzewający piecyk i naczynie zaczynało stygnąć, wówczas fluorescencja nie zniknęła po obniżeniu się temperatury o kilka stopni, jak to podawał Wood, lecz wolno wraz ze spadkiem temperatury zmniejszała swe natężenie, gasnąc całkowicie w temperaturze około 155° C.

Natężenie fluorescencji nie doznawało również dostrzegalnej zmiany podczas utrzymywania przez dłuższy czas stałej temperatury naczynia, powyżej 155° C. Jeśli zaczynało teraz lokalnie chłodzić ściankę naczynia przy pomocy prądu zimnego powietrza, czy też przez dotykanie ścianki mokrą watką, to natężenie nie wzrastało nagle, zgodnie z doświadczeniami Wooda, lecz stopniowo zmniejszało się w miarę zmniejszania się gęstości pary przez chłodzenie. To zmniejszanie się natężenia fluorescencji było bardzo prędkie przy silniejszym chłodzeniu ścianki naczynia, np. po nalaniu do naczynia Dewara ciepłego powietrza.

Wyniki tych doświadczeń nie potwierdzały warunków wzbudzania fluorescencji pary rtęci, podanych przez Wooda, gdyż w tych doświadczeniach o natężeniu fluorescencji stanowiła głównie, jeśli nie jedynie, gęstość pary, nie zaś zwiększenie ilości obecnych w parze cząsteczek świeżo

powstałych przy bardziej intensywnym parowaniu lub destylacji. Jednakże nie mogłem tych doświadczeń, aczkolwiek były wielokrotnie powtarzane, uważać za dostatecznie przekonujące, ponieważ w naczyniu niezamkniętym i połączonym z pompami pewna, chociaż nieznaczna, destylacja do dalszych chłodniejszych części aparatury zawsze mogła zachodzić.

Dla ostatecznego wyjaśnienia znaczenia warunku świeżości pary rtęci przy pobudzaniu w niej fluorescencji trzeba było wykonać doświadczenia w warunkach wykluczających możliwość wszelkiej destylacji.

Jednocześnie próbowałem wykryć wpływ domieszek powietrza na fluorescencję. W tym celu wpuszczałem do naczynia Dewara powietrze przez zatrzymywanie pomp, przyczem prężności tego powietrza oceniałem tylko orientacyjnie na podstawie charakteru wyładowań w rurce Geisslera, połączonej z aparaturą. Okazało się, że zwiększanie domieszki powietrza do prężności około 3 mm słupa rtęci nie zmniejsza dostrzegalnie natężenia fluorescencji widzialnej, natomiast domieszki większe wygaszają fluorescencję całkowicie.

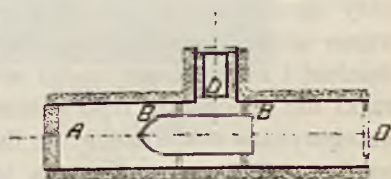
§ 4. Fluorescencja pary nasyconej.

Dla uniknięcia destylacji pobudzałem fluorescencję w jednostajnie ogrzewanych naczyniach zatopionych, zawierających nasyconą parę rtęci.

Jako takie naczynia, używałem rurki kwarcowe, wypompowane, które po wdestylowaniu do nich nieznacznej ilości rtęci były zatopione. Jedną z nich była rurka, używana poprzednio do pomiarów absorpcji pary nasyconej, drugą zaś lampa rezonansowa rtęciowa w postaci rurki kwarcowej, o długości około 5 cm i średnicy 2,3 cm, zakończona z jednej strony płasko-równoległym okienkiem kwarcowym (wykonana przez firmę C. H e r a e u s w Hanau).

Rurki te były kolejno umieszczane na krążkach azbestowych *B* w walcowatym piecyku elektrycznym o długości 17 cm i średnicy 4 cm, posiadającym boczny tubus, również piecyk elektryczny (zob. rys. 2).

Ażeby umożliwić utrzymywanie całego naczynia w stałej temperaturze, piecyk był z jednego końca zamknięty przy pomocy okienka z płytki kwarcowej *O*, wprawionej na azbeście, z drugiego zaś końca zasłonięty wata azbestową *A*; do bocznego tubusa wstawiona była przesłonka podwójna *D*, za którą znajdowała się osłonięta ze wszystkich stron meta iskrowa. Temperaturę ścianek naczynia mierzono w trzech różnych miejscach: przy jednym końcu naczynia termometrem rtęciowym, wypełnionym azotem, koło drugiego zaś końca oraz w środku przy pomocy



Rys. 2.

dwóch termoelementów niklowo-konstantanowych; zarówno zbiornik termometru, jak i miejsca spojenia termoelementów były przywiązane do ścianek naczynia. Piecyk był ogrzewany przy pomocy prądu z baterji akumulatorów. W czasie ogrzewania się naczynia temperatury jego ścianek, mierzone w trzech różnych miejscach, nie były jednakowe, jednakże przez dłuższe ogrzewanie piecyka prądem o stałym natężeniu udawało się osiągnąć taki stan, że temperatura całego naczynia stawała się niezmienną i wszędzie jednakową w granicy 1°C .

Fluorescencję pobudzałem światłem gęstych iskier o elektrodach z aluminium, kadmu lub cynku, lampą rtęciową łukową K r o m a y e r a oraz monochromatycznie prążkiem λ 2537 Å, wydzielonym z widma tej lampy przy pomocy monochromatora kwarcowego. Prąd do mety iskrowej brałem z transformatora rezonansowego syst. B o a s a, włączając równolegle do mety baterję kondensatorów M o ś c i c k i e g o o pojemności około 10 000 cm; transformator był zasilany prądem zmiennym o napięciu 156 volt. i natężeniu około 20 amp. Iskry, szczególnie aluminjowa, wzbudzały bardzo wybitną fluorescencję i pozwalały przy fotografowaniu widma fluorescencji na dokonywanie dłuższych ekspozycji, podczas których własności iskry pobudzającej pozostawały niezmiennie.

Promieniowanie fluorescencyjne obserwowałem wizualnie i fotograficznie, widmo zaś jego fotografowałem przy pomocy spektrografów kwarcowego i szklanego.

Doświadczenia, wykonane z temi zatopionemi rurkami, całkowicie potwierdziły wyniki, uzyskane poprzednio przy wzbudzaniu fluorescencji pary rtęci w naczyniu D e w a r a. Przy utrzymywaniu temperatury całego naczynia na tym samym poziomie przez dłuższy przeciąg czasu, jakoteż w wypadkach, kiedy temperatura rurki przyjmowała tę samą wartość przy ogrzewaniu się, czy też ostygnięciu, natężenie całkowitego promieniowania widzialnego fluorescencji oraz poszczególnych pasm i prążków w widzialnej i nadfioletowej części widma, było takie same. Lokalne chłodzenie rurki nie zwiększało tego natężenia. Wynikiem szeregu doświadczeń było kategoryczne stwierdzenie, że fluorescencja nasyconej pary rtęci jest ceteris paribus jednoznaczną funkcją temperatury.

Fluorescencja widzialna ukazywała się w temperaturze około 150°C , następnie ze wzrostem temperatury natężenie jej wzrastało początkowo szybko z ogrzewaniem się do temp. 220° — 230°C , dalej zaś powolniej.

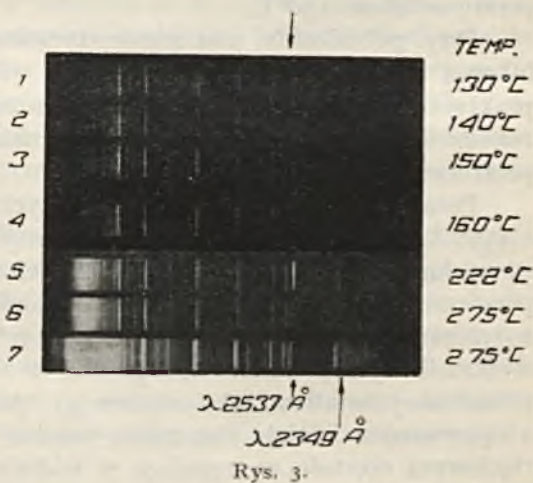
W widmie fluorescencji wzbudzanej iskrą aluminjową ukazuje się prążek λ 2536,7 Å jako bardzo słaby ślad w temp. około 130°C , ze wzrostem temperatury natężenie jego wolno wzrasta, osiągając maximum około 230°C , następnie szybko się zmuiejsza, tak, że w temperaturze 255°C

prążek ten jest zaledwie widoczny, w temperaturze zaś 260°C wszelki jego ślad już znika. Wniosek, że powyżej temperatury 230°C zachodzi istotny zanik prążka λ 2536,7 Å, nie zaś tylko zmniejszenie jego natężenia przez pochłanianie w parze, powzięty został na podstawie doświadczeń, przy których fluorescencję wzbudzano bezpośrednio za okienkiem, przez które fotografowano jej widmo, sprowadzając tem grubość warstwy pochłaniającej do minimum; w doświadczeniach tych nie stwierdzono wzrostu natężenia prążka λ 2536,7 Å.

Obok prążka λ 2536,7 Å w widmie występuje również słabszy prążek λ 2539,4 Å; prążki te ze wzrostem gęstości pary zlewają się ze sobą w jedno pasmo o natężeniu stopniowo zanikającym ku stronie długofalowej. Pasma to w widmie fluorescencji jest kilkakrotnie (5—7 razy) szersze od prążka λ 2536,7 Å wraz z pasmem, występującem w absorbcji przy tej samej gęstości pary; przytem godnem jest uwagi, że pasmo to nie zanika jednostajnie ze wzrostem gęstości pary jako całość, lecz, że wcześniej zanika jego część od strony krótkofalowej (miejsce prążka λ 2536,7 Å), później zaś pozostała słabsza długofalowa część pasma, która zanika całkowicie dopiero w temperaturze około 280°C .

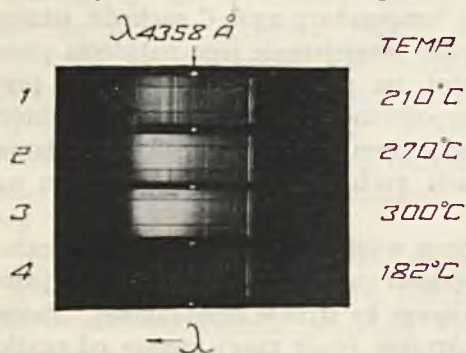
Na rys. 3 podane są widma fluorescencji nasyconej pary rtęci w różnych temperaturach, fotografowane przy pomocy spektrografu kwarcowego przy pobudzaniu iskrą aluminiową. W widmach 1—4 widoczne jest ukazanie się i stopniowy wzrost natężenia prążka λ 2536,7 Å; widmo 5 posiada prążek ten o znacznym natężeniu oraz silne pasmo niebieskofioletkowe; widma 6 i 7 prążka λ 2536,7 Å już nie okazują, mają natomiast słabą pozostałość pasma po stronie długofalowej tego prążka.

Przytem w widmach 1—6 natężenie światła iskry pobudzającej, szerokość szpary spektrografu oraz czas ekspozycji są takie same; widmo zaś 7 uzyskane zostało przy tym samym czasie ekspozycji, lecz znacznie szerszej szparze spektrografu, wobec czego wystąpiły w niem pasmo żółtozielone oraz pasmo leżące w dalszej części nadfioletu. W widmach tych wszystkie prążki z wyjątkiem λ 2536,7 Å pochodzą od rozproszonego światła iskry aluminiowej.



Rys. 3.

Na rys. 4 podane są widma promieniowania fluorescencyjnego, uzyskane



Rys. 4.

przy pomocy spektrografu szklanego. Tutaj również wszystkie prążki z wyjątkiem prążka λ 4358 Å, występującego w widmach 1, 2 i 3 (prążek położony na lewo we wskazanej na rysunku parze prążków), pochodzą od rozproszonego światła pobudzającej iskry aluminiowej.

Przy pobudzaniu iskrami kadmową i cynkową fluorescencja jest przy tych samych warunkach pobudzania znacznie słabsza, widmo zaś fluorescencji nie różni się dostrzegalnie (pominąwszy brak prążka λ 4358 Å) od widma wzbudzanego iskry aluminiową.

Przy pobudzaniu iskry kadmową prążek λ 2536,7 Å ukazuje się nie w temperaturze około 130°C, jak przy iskrze aluminiowej, lecz w temperaturze około 150°C.

Przy pobudzaniu monochromatycznym prążkiem λ 2537 Å lampy łukowej rtęciowej, widmo fluorescencji widzialnej jest co do charakteru praktycznie takie same, jak przy pobudzaniu iskrami, natomiast prążek rezonansowy λ 2536,7 Å występuje, jak należało tego oczekiwać, już w temperaturze znacznie niższej.

Pozatem stwierdzono nieznany dotychczas fakt występowania prążka λ 4358 Å ($2^3P_1-2^3S$) w widmie fluorescencji pary rtęci pobudzanej światłem iskry aluminiowej (zob. rys. 4). Prążek ten ukazuje się tylko w parze o temperaturze w granicach od 200°C do około 310°C, przytem największe natężenie posiada w temperaturze od 230° do 270°C. F ü c h t b a u e r ¹⁾ stwierdził występowanie tego prążka w widmie fluorescencji pary rtęci pobudzanej światłem łuku rtęciowego; jednakże pomiędzy tym faktem, a opisywanym istnieje zasadnicza różnica, gdyż przy pobudzaniu łukiem rtęciowym częstość występująca w widmie fluorescencji już jest zawarta w świetle pobudzającym, podczas gdy w widmie iskry Al częstość odpowiadająca długości fali 4358 Å nie występuje. W widmie fluorescencji pobudzanej iskrami kadmową i cynkową nie stwierdziłem występowania prążka λ 4358 Å.

§ 5. Fluorescencja pary przegrzanej.

Doświadczenia opisane powyżej, niezgodne z warunkami wzbudzenia fluorescencji podanymi przez W o o d a , wykazały całkowitą niezależność natężenia fluorescencji od zmniejszonej lub zwiększonej zawartości w parze

¹⁾ Chr. F ü c h t b a u e r , Phys. ZS. 27, 635 (1920).

rtęci cząsteczek świeżo powstałych przez wyjście z powierzchni cieczy przy parowaniu. W konsekwencji należało też oczekiwać możliwości wywołania fluorescencji w parze przegrzanej, wbrew twierdzeniom *Wooda i van der Lingena*. Sprawdzenie tego punktu uważałem za bardzo ważne, gdyż występowanie fluorescencji w parze przegrzanej, w naczyniu zatopionem, a niezawierającym ciekłej rtęci, byłoby ostatecznym potwierdzeniem wyników, uzyskanych poprzednio.

W tym celu wykonałem doświadczenia z rurką kwarcową o długości około 5 cm i średnicy 2 cm, posiadającą na jednym końcu okienko z płaskorównoległej płytki kwarcowej, która po wypompowaniu z niej powietrza i wdestylowaniu określonej nieznacznej ilości rtęci była zatopiona¹⁾. Naczynie to ogrzewałem w piecyku, opisanym poprzednio (rys. 2); temperaturę mierzyłem też w podobny jak poprzednio sposób; fluorescencję pobudzałem iskrą aluminiową. Nieznaczna ilość rtęci, zawarta w rurce, była rozproszona na ściankach naczynia w postaci drobnych kropelek. W miarę ogrzewania rurki obserwowałem w świetle iskry pobudzającej stopniowe znikanie kropelek rtęci, a zarazem wzrost natężenia fluorescencji. W temperaturze około 240° C widziałem dokładnie zniknięcie ostatnich kropelek rtęci; z dalszym wzrostem temperatury naczynia aż do 355° C (do wyższej temperatury nie ogrzewałem) fluorescencja nie gasła, jakby to być musiało zgodnie z twierdzeniem *Wooda i van der Lingena*, lecz, o ile to można twierdzić na podstawie obserwacji wizualnej, zachowywała stałe natężenie. Natężenie to również pozostawało praktycznie niezmiennem przy utrzymywaniu naczynka przez szereg godzin w kilku różnych temperaturach powyżej 300° C.

To samo też można powiedzieć o widmie fluorescencji pary przegrzanej; było ono niemal zupełnie zgodne z widmem fluorescencji pary nasyconej w temperaturze około 240° C, uzyskanem w podobnych warunkach. W widmie fluorescencji pary rtęci nasyconej prążek λ 2537 Å występuje tylko w temperaturze poniżej 260° C. Występowanie zaś prążka λ 2537 Å w widmie fluorescencji pary rtęci w temperaturach znacznie wyższych ponad 260° C (np. 350° C) potwierdzało fakt, że para była istotnie przegrzana.

Doświadczenia te potwierdzają wyniki poprzednio opisanych doświadczeń. Natężenie fluorescencji pary rtęci jest dla danego światła pobudzającego funkcją przedewszystkiem gęstości pary.

A więc istotne warunki występowania fluorescencji pary rtęci nietylko nie stoją w sprzeczności z wykazanym poprzednio brakiem różnicy w charakterze pochłaniania w parze rtęci destylującej i przegrzanej, lecz potwierdzają zgodnie nieistotność czynnika świeżości pary dla zjawisk optycznych w parze rtęci.

¹⁾ Rurka ta była wykonana przez firmę *Hanff u. Buest* w Berlinie.

§. 6. Próba wyjaśnienia doświadczeń Wooda.

Doświadczenia, wykonane w tej pracy, wykazały, że pod względem optycznym para świeżo utworzona niczem się nie różni od pary, złożonej z cząsteczek, które przed dłuższym już czasem opuściły powierzchnię ciekłej rtęci.

Wniosek ten jest jednak zasadniczo niezgodny z wnioskami prac Wooda i van der Lingena, uzyskanymi na podstawie szeregu wykonanych i opisanych przez nich doświadczeń. Dwa z tych doświadczeń uważam za konieczne tutaj pokrótce opisać, ze względu na ich bezpośredni związek z doświadczeniami nad wzbudzeniem fluorescencji pary rtęci, wykonanymi w pracy niniejszej.

Otóż, wiązkę promieni z gęstej iskry aluminiowej przepuszczano poprzez dwie kulki kwarcowe, połączone ze sobą krótką rurką kwarcową; kulki były uprzednio wypompowane i zawierały nieco rtęci. Obydwie kulki były umieszczone nad azbestowymi kominkami, pod którymi znajdowały się palniki Bunsena. Temperatura każdej z kulek była mierzona przy pomocy termometru rtęciowego, przymocowanego do kulki od góry. Kulki były ogrzewane i, po ustaleniu się temperatury obydwóch kulek, temperatura jednej z nich wynosiła 200°C , drugiej zaś 205°C . Przytem, oczywiście, odbywała się destylacja i rtęć powoli gromadziła się w kulce o niższej temperaturze. Jednakże, przy prześwietlaniu obydwóch kulek światłem iskry aluminiowej, fluorescencja nie występowała. Strumień zimnego powietrza, skierowany ku gorętszej kulce, odrazu ją oziębiał; rozpoczynała się silniejsza destylacja do tej kulki i w drugiej kulce (przedtem zimniejszej) natychmiast zapalała się wybitna zielona fluorescencja, która gasła niezwłocznie po wyparowaniu ostatniej kropelki ciekłej rtęci, jako też z chwilą powstrzymania silniejszej destylacji.

Tego samego naczynia, złożonego z dwóch kulek, używali Wood i van der Lingen do drugiego doświadczenia. Fluorescencję wzbudzali światłem iskry aluminiowej; przy pomocy spektrografu kwarcowego fotografowali widmo fluorescencji pary rtęci, zawartej w gorętszej kulce, której temperatura wynosiła 250°C . Ekspozycja 2-minutowa dała na kliszy tylko słaby ślad prążka $\lambda 2536,7 \text{ \AA}$. Następnie oziębiali gorętszą kulkę przez dmuchanie, dmuchanie przerywali i rtęć rozpoczynała ponownie destylować z tej samej kulki do zimniejszej. Fotografowane przy tem widmo fluorescencji posiadało prążek $\lambda 2536,7 \text{ \AA}$ o tyle wybitniejszy, że ekspozycja 2-sekundowa dawała takie same zaczernienie na kliszy, jak poprzednio 2-minutowa. Stąd Wood i van der Lingen wnioskuje, że przy opisanej destylacji natężenie fluorescencji zwiększyło się 60-cio krotnie i że w tym samym stosunku zwiększyła się ilość obecnych w parze przepuszczalnych cząsteczek Hg_2 .

Powstaje zadanie znalezienia źródła niezgodności wyników doświadczeń Wooda i van der Lingena z wynikami pracy niniejszej.

Przedewszystkiem, wątpliwość co do ścisłości wniosków, przez Wooda i van der Lingena wyciąganych, wzbudza stosowany przez nich sposób ogrzewania oraz mierzenia temperatury naczyń, zawierających fluoryzującą parę rtęci. Jak wykazały doświadczenia pracy niniejszej, naczynia zamknięte, ogrzewane w walcowatych piecykach elektrycznych, nawet znacznie dłuższych od tych naczyń, o ile tylko piecyki nie były przy końcach dostatecznie osłonięte, mogły wykazywać różnice temperatury ścianek, dochodzące do dwudziestu kilku stopni C; tem większej niejednorodności temperatury należy oczekiwać w naczyniach, ogrzewanych na kominku nad palnikiem gazowym, jak to ma miejsce w doświadczeniach Wooda; termometr rtęciowy, dotykający takiego naczynia od góry, z całą pewnością nie wskazywał właściwej temperatury pary rtęci.

Co do zjawiska występowania widzialnej fluorescencji w podwójnem naczyniu tylko przy destylacji, to może je wytłumaczyć obecność w naczyniu powietrza o prężności większej ponad 3 mm słupa rtęci, lub jakiegokolwiek obcego gazu w ilości, dostatecznej do wygaszenia fluorescencji. Jak to już wskazywałem (zob. § 3), domieszka powietrza o prężności większej ponad 3 mm słupa rtęci już całkowicie wygasza fluorescencję pary rtęci. Przy silniejszej destylacji w naczyniu podwójnem, używanem w doświadczeniach Wooda, para rtęci mogła porywać powietrze lub gaz i usuwać z naczynia gorętszego, umożliwiając wywołanie w niem fluorescencji. Z chwilą ukończenia destylacji po wyparowaniu ostatniej kropli rtęci, powietrze odrazu mogło powracać do naczynia gorętszego, gasząc w niem fluorescencję. Podobne zjawisko, tylko przy jeszcze silniejszym parowaniu, zachodziło z pewnością w doświadczeniach z fluorescencją pary rtęci w naczyniu otwartem, opisanych przez Hartleya¹⁾. Domieszki gazów obcych w naczyniach, z którymi pracowali Wood i van der Lingen, mogły powstać wskutek niedostatecznego wypompowania powietrza przed zatopieniem lub też przez dyfuzję wodoru z powietrza po przez ścianki naczynia. Tu drugie przypuszczenie wydaje się znacznie prawdopodobniejszem, a to ze względu na stosowany przez nich sposób ogrzewania naczyń. Zjawisko dyfuzji wodoru z powietrza przez ogrzane ścianki kwarcowe było obserwowane przez kilku autorów; między innymi Kapuściński w pracy nad fluorescencją pary kadmu²⁾ wykazał, że do zamkniętej rurki kwarcowej, ogrzewanej palnikiem Bunsena, dyfundował wodór w takich ilościach, że już po 14-to godzinnem ogrzewaniu zdolność pary kadmu

¹⁾ W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. (A) 76, 428 (1905).

²⁾ W. Kapuściński, Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz., zesz. V, 57 (1925), oraz Nature 116, 170 (1925).

do fluoryzowania zanikała całkowicie; wyładowania bezelektrodowe, wzbudzone w rurce, wykazywały wtedy znaczne domieszki wodoru.

Co do drugiego z przytoczonych powyżej doświadczeń *Wooda i van der Lingena*, to można je wytłumaczyć zgodnie z wynikami pracy niniejszej, bez potrzeby uciekania się do cząsteczek świeżo powstających. Wzrost blisko sześćdziesięciokrotny natężenia prądu λ 2537 Å w widmie fluorescencji, wywołany przez wytworzenie silnego parowania rtęci w naczyniu, uprzednio utrzymywanem w temperaturze 250° C, tłumaczy się zupełnie zadawalająco zmniejszeniem się gęstości pary rtęci przy oziębieniu naczynia; natężenie prądu λ 2537 Å w temperaturze 250° C jest nieznaczne, po obniżeniu zaś temperatury o 20°—30° C może ono zwiększyć się kilkadziesiąt razy (zob. § 4).

§ 7. Przypuszczalny mechanizm wzbudzania fluorescencji pary rtęci.

Dla wytłumaczenia absorpcji pasmowej oraz wzbudzania fluorescencji w parze rtęci, przyjmowano istnienie dwuatomowych cząsteczek rtęci; zawartość ich w parze o większej gęstości musiała być znaczna, ażeby wytłumaczyć silne natężenie pasm absorbcyjnych oraz fluorescencji — co już nie jest zgodne z faktem jednoatomowości pary rtęci, stwierdzonym z wielką dokładnością. Powstawanie cząsteczek Hg_2 *Wood* tłumaczył tem, że rtęć paruje w postaci cząsteczek dwuatomowych, które następnie rozpadają się na pojedyncze atomy. Niesłuszność tego poglądu została wykazana przez wyniki pracy niniejszej. Budowę nietrwałej cząsteczki Hg_2 wyobrażają sobie zwykle, jako połączenie pobudzonego atomu rtęci (elektron na poziomie 2^3P_1) z atomem niepobudzonym. Po rozpadzie takiej cząsteczki w atomie pobudzonym winien nastąpić powrót elektronu z poziomu 2^3P_1 na poziom normalny 1^1S , przyczem musi być emitowany promień λ 2536,7 Å. Natomiast doświadczenia, wykonane przez *Foote'a, Mohlera i Meggersa*¹⁾ oraz *Sołtana i Kapuścińskiego*²⁾, nie wykazały promieniowania prądu λ 2536,7 Å w niepobudzonej parze intensywnie wrzającej rtęci. A więc doświadczenia te również przeczą hipotezie *Wooda* powstawania drobin Hg_2 .

Wniosek *Francka i Grotriana*³⁾ o tem, że w parze rtęci są zawsze zawarte cząsteczki Hg_2 w stosunku, zależnym od gęstości i temperatury pary, właściwie nie tłumaczy wcale sposobu powstania tych cząsteczek.

¹⁾ *Foote a. Mohler*. „The Origin of Spectra”, New York, 1922, p. 108.

²⁾ *A. Sołtan*, Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz., zes. IV., 44 (1925).

³⁾ *J. Franck u. W. Grotrian*, ZS. f. techn. Phys. 3, 195 (1922).

A więc powstaje zadanie wyjaśnienia absorbcji pasmowej i sposobu wzbudzania fluorescencji w parze rtęci bez posługiwania się w tym celu cząsteczkami Hg_2 . Próbę takiego tłumaczenia spełnia w sposób niemal zadawalający hipoteza „quasi-cząsteczek“, podana przez Born a i F r a n c k a ¹⁾. Mianem „quasi-cząsteczki“ oznaczają ci autorowie krótkotrwały układ, jaki tworzą dwa atomy gazu lub pary w czasie zderzania się ze sobą. Chodzi tu o pewien rodzaj zderzeń, który można określić, jako „zderzenie potrójne“ („Dreierstoss“) pomiędzy dwoma atomami i jednym kwantem światła. W chwili takiego zderzenia energia świetlna i energia kinetyczna względnego ruchu atomów mogą być zużyte na wywołanie przeskoku elektronu w jednym ze zderzających się atomów na poziom energetycznie wyższy; to znaczy, że promieniowanie zaabsorbowane może mieć częstość mniejszą od częstości odpowiedniego prążka absorbcyjnego atomu. Przy pomocy tych „zderzeń potrójnych“ Born i F r a n c k tłumaczą istnienie pasm absorbcyjnych po stronie długofalowej prążków absorbcyjnych jednoatomowych par metali, a więc i pasm w widmie rtęci.

Nasuwa się przypuszczenie, że przez hipotezę F r a n c k a i B o r n a możnaby wytłumaczyć również pobudzenie fluorescencji pary rtęci. Wyobraźmy sobie, że podczas „zderzeń potrójnych“ przez absorbcję prążków widmowych iskier *Al*, *Cd*, *Zn* lub innych, leżących po stronie długofalowej prążka rezonansowego λ 1849 Å, a wchodzących w obszar pasma absorbcyjnego, położonego koło tego prążka ²⁾, zachodzą w atomie rtęci przejścia elektronu z poziomu normalnego 1^1S na poziom 2^1P . Przejść tych przy tej samej gęstości pary będzie więcej, kiedy prążki pobudzające leżą bliżej prążka λ 1849 Å i kiedy są silniejsze. Otóż w widmie iskrowym aluminium występuje grupa trzech intensywnych prążków w przedziale λ 1862 Å — λ 1854 Å; w widmach iskrowych kadmu i cynku najbliższe prążki o większej długości fali są położone dalej od λ 1849 Å i są słabsze. Fakt ten tłumaczyłby zdolność iskry aluminjowej wzbudzania najbardziej intensywniej fluorescencji. To zaś, że bezpośrednim skutkiem oświetlenia pary rtęci światłem różnych iskier jest zawsze takie same pobudzenie atomu, potwierdzone jest przez fakt, ustalony w tej pracy, że widmo fluoryzującej pary rtęci przy pobudzaniu różnemi iskrami różni się tylko co do natężenia (w danym wypadku nie posiada istotnego znaczenia fakt, że prążek λ 4358 Å występuje tylko przy pobudzaniu fluorescencji światłem iskry aluminjowej).

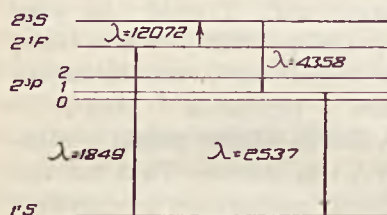
W atomie, pobudzonym w podobny sposób (elektron na poziomie 2^1P), po upływie pewnego, niezmiernego jeszcze czasu, elektron może powrócić na poziom normalny 1^1S , wywołując emisję prążka λ 1849 Å

¹⁾ M. Born u. J. Franck, ZS. f. Phys. 31, 411 (1925).

²⁾ Pasma to już przy względnie nieznacznej gęstości pary rtęci jest bardzo szerokie, Mc Lennan, Phil. Mag. 30, 695 (1915).

(niestety z powodu nieposiadania odpowiedniego spektrografu nie mogłem uzyskać widma w tej dziedzinie nadfioletu w celu bezpośredniego potwierdzenia omawianej koncepcji) ¹⁾. Pozatem jednak, występowanie w widmie fluorescencji pary rtęci prążka λ 2536,7 Å ($1^1S-2^3P_1$) oraz podobieństwo widma widzialnej fluorescencji, pobudzonej iskrami, do widma, pobudzanego monochromatycznie prążkiem λ 2536,7 Å, wymaga, ażeby w atomach pobudzonych odbywały się przejścia elektronów z poziomu 2^1P na poziom niższy 2^3P_1 . Bezpośrednie przejścia takie, połączone z emisją odpowiedniego prążka, są zakazane przez zasadę wyboru. Natomiast zachodzić one mogą przez zderzenie niesprężyste atomów pobudzonych z niepobudzonymi, przytem różnica energii elektronowej na poziomach 2^1P i 2^3P_1 zużywana zostaje na zwiększenie energii kinetycznej atomów zderzających się.

W przypadku pobudzania fluorescencji pary rtęci światłem iskry aluminiowej w temperaturze pary od 200°C do 310°C występuje równocześnie ze zderzeniami nieelastycznymi przechodzenie elektronu z poziomu 2^1P na poziom 2^3P_1 na innej drodze. A mianowicie, przez absorbcję częstości występującej w świetle iskry aluminiowej, odpowiadającej długości fali 12 072 Å, zachodzi przerzucenie elektronu z poziomu 2^1P na dalszy poziom 2^3S , z tego zaś poziomu 2^3S elektron, zgodnie z zasadami kwantowemi, powraca na poziom 2^3P_1 , emitując znany fiołkowy prążek λ 4358 Å (zob. rys. 5). Za takim obrazem powstawania prążka λ 4358 Å



Rys 5.

przemawia prócz faktu niewystępowania tego prążka w widmie fluorescencji pobudzonej iskrami kadmową i cynkową jeszcze pewne doświadczenie, wykonane w celu sprawdzenia słuszności tego obrazu. Mianowicie, w drogę promienia, pobudzającego fluorescencję, pomiędzy metą iskrową aluminiową a bocznym tubusem piecyka, wstawiałem naczynie absorbcyjne

z wodą, w którym grubość warstwy wody pomiędzy dwiema równoległymi cienkimi płytkami kwarcowymi wynosiła 11 mm. Po przejściu przez warstwę wody o tej grubości natężenie promieniowania o długości fali w pobliżu 12 072 Å zmniejsza się zgodnie z pomiarami Collinsa ¹⁾ około 26 razy. Wstawienie tego naczynia nieznacznie zmniejszało ogólne natężenie fluorescencji, natomiast całkowicie wygaszało w jej widmie prążek λ 4358 Å. Doświadczenie to, kilkakrotnie powtarzane, potwierdza obraz powstawania prążka λ 4358 Å, uwidoczony na schemacie (rys. 5) oraz jedno-

¹⁾ Obecnie odpowiednie doświadczenia są w toku.

²⁾ J. R. Collins, Phys. Rev. 26, 771 (1925).

cznieśn czyni prawdopodobnem istnienie w widmie iskrowem Al promieniowania o długości fali 12 072 Å. Widmo iskrowe Al w tej dziedzinie podczerwieni badał Paschen¹⁾, lecz podobnego promieniowania nie stwierdził.

Z poziomu 2^3P_1 elektron powraca dalej na poziom normalny 1^1S , powodując emisję prążka λ 2536,7 Å. Jednocześnie, w miarę zmniejszania się średniego czasu, upływającego pomiędzy dwoma kolejnymi zderzeniami atomów, ze wzrostem gęstości i temperatury pary, coraz to częściej muszą zachodzić zderzenia atomu, posiadającego elektron na poziomie 2^3P_1 z atomem niepobudzonym. Zderzenia takie uniemożliwiają emisję prążka λ 2536,7 Å. Potwierdzone jest to przez fakt, że obliczenia średniego czasu, oddzielającego dwa kolejne zderzenia atomów nasyconej pary rtęci, dają dla temperatur 230°—250° C, przy których natężenie prążka λ 2536,7 Å w widmie fluorescencji prędko się zmniejsza, wartości rzędu czasu przebywania elektronu na poziomie 2^3P_1 , t. j. około 10^{-8} sec. Przy podobnych obliczeniach na średnicę pobudzonego atomu rtęci brałem zgodnie z wynikami pracy Stuarta²⁾ wartość 3,4 razy większą od wielkości średnicy atomu normalnego.

Zderzenia atomów pobudzonych, z elektronem na poziomie energii 2^3P_1 , z niepobudzonymi, niewątpliwie prowadzą w dalszej konsekwencji do emisji pasm ciągłych fluorescencji, widzialnych i nadfioletowych, położonych po stronie długofalowej prążka λ 2536,7 Å. Wydaje mi się, że może w tem miejscu będzie pożytecznem przywrócenie nietrwałych cząsteczek Hg_2 , wprowadzonych uprzednio przez Francka i Grotriana³⁾, a powstających przez połączenie się atomu pobudzonego z elektronem na poziomie 2^3P_1 z atomem niepobudzonym, ograniczając zarazem rolę tych cząsteczek tylko do emisji wspomnianych pasm. O ile takie cząsteczki Hg_2 istotnie powstają, wydaje się wielce prawdopodobnem, że emisja wspomnianych pasm jest połączona z ich rozpadem i zachodzi przy dalszych zderzeniach tych cząsteczek. Przemawia za tem zjawisko przenoszenia przy fluorescencji pary destylującej świecenia, które w parze niedestylującej jest ograniczone do wiązki światła pobudzającego, oraz fakt ustalony przez Wooda⁴⁾, że czas upływający pomiędzy absorbcją i emisją światła przy fluorescencji pary rtęci zwiększa się przy zmniejszaniu gęstości pary; zarówno bowiem przy destylacji, jak i w miarę zmniejszania gęstości pary średni czas pomiędzy zderzeniami wzrasta. Dysocjacja cząsteczek Hg_2 połączona z emisją pasm może też prawdopodobnie odbywać się w silnem polu magnetycznem⁵⁾. To zaś, że emisja pasm o długościach fal większych od λ 2536,7 Å nie zachodzi na skutek pobudzenia cząsteczki Hg_2 , wynika stąd, że podobna fluorescencja pasmowa jest pobudzana monochroma-

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 29, 625 (1909).

2) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. 32, 262 (1925).

3) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. 4, 89 (1921).

4) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) 99, 362 (1921).

5) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. 6, 35 (1921).

tycznie prążkiem λ 2536,7 Å. Przy takim pobudzaniu środkowa część szerokiego prążka λ 2536,7 Å luku rtęciowego ulega pochłonięciu całkowitemu już przez cienką warstwę pary i przy wzbudzaniu fluorescencji w głębszych warstwach pary czynne są niezaabsorbowane brzegi prążka, które przy „zderzeniach potrójnych“ mogą powodować przejście elektronu z poziomu normalnego 1^1S na poziom 2^3P_1 .

A więc hipotetyczne nietrwałe cząsteczki Hg_2 mogłyby służyć do wytłumaczenia występowania w parze rtęci fluorescencji pasmowej, podczas gdy absorbcja pasmowa (wraz z pobudzeniem fluorescencji) nie wymaga istnienia cząsteczek dwuatomowych i jest prawdopodobnie zjawiskiem atomowym.

§ 8. Streszczenie wyników.

1. Stwierdzono, że pasmo absorbcyjne przy λ 2539,4 Å i 2536,7 Å w parze rtęci świeżo utworzonej nie różni się dostrzegalnie od tegoż pasma w parze, będącej w równowadze z ciekłą rtęcią.

2. Badając fluorescencję pary rtęci nasyconej oraz przegrzanej, stwierdzono, że występowanie fluorescencji nie zależy wcale od zawartości w niej cząsteczek świeżo utworzonych.

3. Stwierdzono przytem, że całkowite natężenie fluorescencji widzialnej, jakoteż natężenie poszczególnych pasm i prążków w widzialnej i nadfioletowej części widma jest dla danego światła pobudzającego funkcją przedewszystkiem gęstości pary.

4. Zbadano przebieg zmian natężenia pasm i prążków w widmie fluorescencji przy zmianach temperatury pary nasyconej oraz pary przegrzanej.

5. Wykazano, że widmo fluorescencji pary rtęci o tej samej gęstości, pobudzanej iskrami Al , Cd i Zn , różni się tylko co do natężenia (z wyjątkiem prążka λ 4358 Å).

6. Widmo to w części, leżącej po stronie długofalowej prążka λ 2537 Å nie różni się dostrzegalnie co do charakteru od widma fluorescencji pobudzanej monochromatycznie prążkiem λ 2537 Å lampy łukowej rtęciowej.

7. Stwierdzono występowanie prążka λ 4358 Å ($2^3P_1 - 2^3S$) w widmie fluorescencji nasyconej pary rtęci w temperaturze $200^{\circ}C - 310^{\circ}C$ przy pobudzaniu iskrą Al .

8. Opierając się na hipotezie „quasi-cząsteczek“ *Borna i Francka* próbowano wytłumaczyć mechanizm wzbudzania fluorescencji w parze rtęci.

Na zakończenie, uważam sobie za miły obowiązek złożyć w tem miejscu wyrazy serdecznego podziękowania Panu Profesorowi Dr. *Wacławowi Dziewulskiemu* za wskazanie tak zajmującego zagadnienia oraz za cenne rady i wskazówki, których mi zechciał udzielać w czasie pracy.

Zakład Fizyczny Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany 28 lutego 1927.

A. Soltan i S. Szczeniowski.

Charakterystyki czułości kilku emulsyj fotograficznych.

Caractéristiques de sensibilité de quelques émulsions photographiques.

S o m m a i r e.

Au cours d'une étude sur les propriétés des plaques photographiques Alfa nous avons effectué des mesures de sensibilité de diverses émulsions photographiques pour différentes radiations de la partie visible du spectre.

Les questions de sensibilité pouvant présenter quelque intérêt pour des expérimentateurs, désireux de choisir des plaques appropriées à leurs recherches, nous donnons ci-dessous (fig. 1—4) des diagrammes représentant, pour 12 plaques différentes, les variations du noircissement Z en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente λ .

Les courbes ont été calculées à partir de mesures photométriques (effectuées à l'aide d'un microphotomètre enregistreur de Moll) des photographies d'un spectre offert par une lampe à incandescence. Ce spectre à été enregistré sur différentes émulsions, le temps de pose et le développement étant rigoureusement identiques.

On a fait deux séries de photographies pour deux intensités lumineuses différentes: les courbes des figures 1 et 3 correspondent à des intensités 6 fois plus fortes que celles des figures 2 et 4, la distribution d'intensité pour toutes les courbes étant strictement la même. En comparant deux courbes obtenues avec la même plaque, mais pour deux intensités lumineuses différentes, on peut se faire une idée, non seulement de sa sensibilité, mais aussi de ses qualités au point de vue du contraste.

Notons les qualités remarquables des plaques Opta qui, quoique ne donnant pas de noircissements intenses, sont néanmoins si sensibles qu'el-

les peuvent être employées avec plus de succès, pour des radiations de la partie verte du spectre, que les plaques dites orthochromatiques.

Remarquons enfin que les plaques panchromatiques d'I l f o r d se distinguent par leur très faible minimum de sensibilité dans cette région.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 3 mars 1927.

W trakcie prac doświadczalnych często spotyka się trudności w wyszukiwaniu klisz, najbardziej odpowiadających poszczególnym rodzajom badań.

W wyborze kliszy grać może rolę wiele czynników; z nich bodaj najważniejszymi są czułość i kontrastowość oraz ich zmiany w zależności od długości fali światła.

Na rynku przyborów fotograficznych ukazały się niedawno klisze wytwórni krajowej Alfa. Klisze te poddaliśmy szeregowi prób, mających na celu zbadanie, w jakim stopniu i do jakiego typu prac fizycznych się nadają. Jednocześnie dla porównania poddaliśmy takim samym próbom klisze kilku znanych wytwórni zagranicznych.

Wyniki naszych doświadczeń, jako mogące zainteresować ogół fizyków polskich, podajemy poniżej.

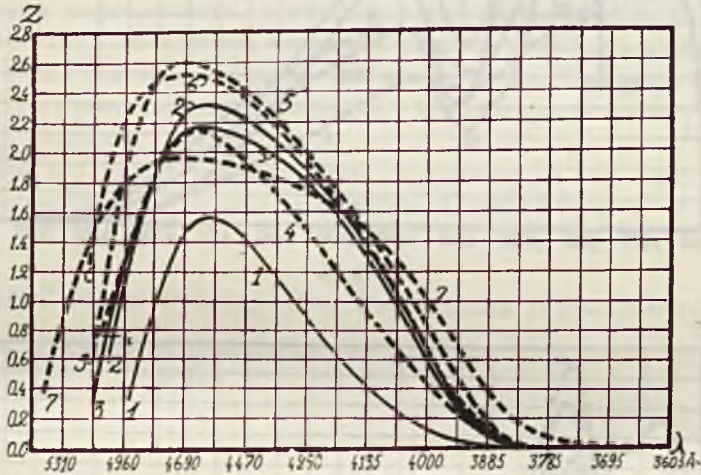
Jak wiadomo, czułość kliszy wyznacza się zazwyczaj przy pomocy sensytometru tego lub innego typu. Nie poszliśmy jednak tą drogą, uważając, iż metoda powyższa nie dostarcza prawie żadnych danych potrzebnych fizykowi. Dotyczy ona bowiem tylko proggu czułości kliszy, nie wiele nam mówiąc o samej czułości przy większych zaczerzeniach; wiemy zaś, że raczej te większe zaczernienia grają rolę w pracach naukowych. Dalej nie pozwala ona zróżniczkować działania promieni światła o różnej długości fali; wreszcie jest w swej istocie subiektywna i nie zupełnie sprecyzowana.

Chodziło nam głównie o zbadanie czułości klisz na różne dziedziny widma, przyczem ograniczyliśmy się do jego części widzialnej; celem wyrobienia sobie pojęcia o kontrastowości kliszy, wszystkie fotografie wykonywaliśmy przy dwóch różnych natężeniach światła, a zatem dla dwóch stopni zaczernienia każdej kliszy.

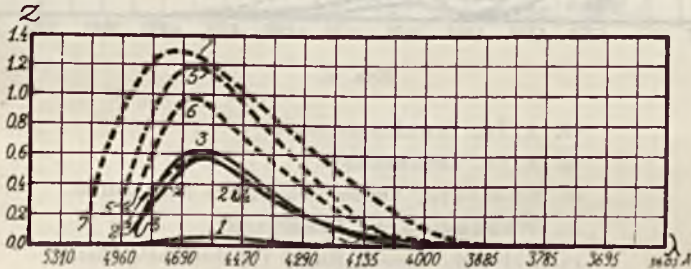
Fotografowaliśmy widmo żarówki wolframowej, zachowując dokładnie te same warunki (czas ekspozycji, natężenie prądu w lampie, odległość jej od szczeliny spektrografu), na kliszach różnych typów. Na widmo to nakładaliśmy następnie widmo rurki Geisslera, wypełnionej helem i neonem, celem wyznaczenia skali długości fal, poczem wywoływaliśmy kliszę w zupełnej ciemności, każdą w ciągu 10 minut w świeżo przygotowanym roztworze metol-hydrochinonu.

Wykonaliśmy w ten sposób dwie serie fotografii dla dwóch różnych natężeń światła, odpowiadających dwu odległościom żarówki od szczeliny spektrometru.

Otrzymane na kliszach widma były fotometrowane przy pomocy mikrofotometru samopiszącego, typu Molla, poczem obliczaliśmy zaczerwienia, odpowiadające różnym długościom fal.

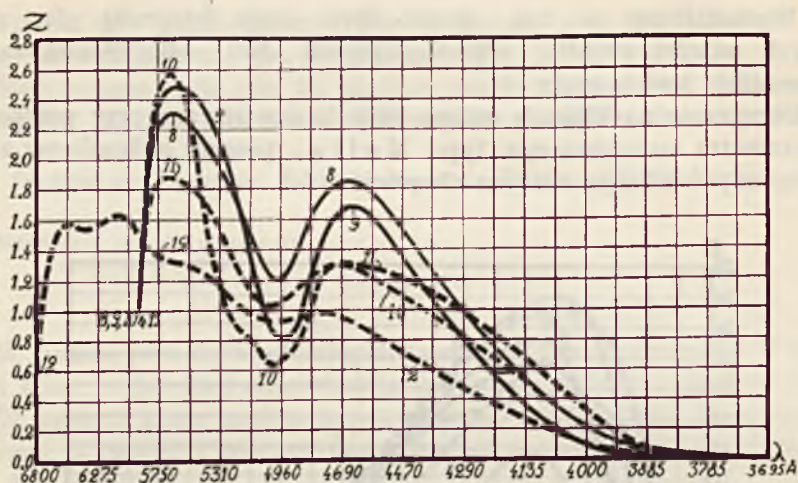


Rys. 1.

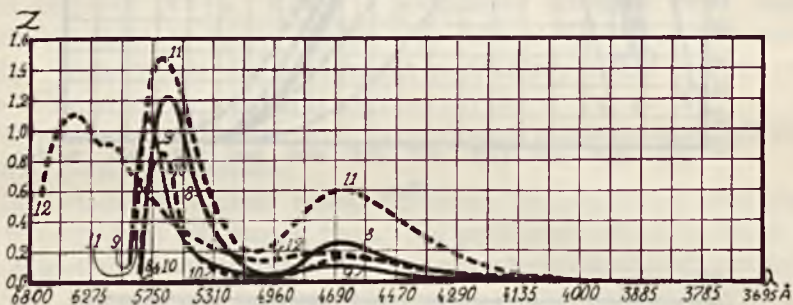


Rys. 2.

1. Alfa, Extra-Rapid.
2. Alfa, Portretowe.
3. Alfa, Ultra-Rapid.
4. Lumière, Extra Rapides.
5. Jouglà, Grands Instantanés.
6. Jouglà, Instantanés.
7. Lumière et Jouglà, Opta



Rys. 3.



Rys. 4.

8. Alfa, Ortochromatyczne.
9. Alfa, Orto-antihalo.
10. Lumière, Orthochromatiques Sans Écran.
11. Westendorp, Rot-Etikett.
12. Ilford, Special Rapid Panchromatic Plates.

Rys. 1—4 przedstawiają uzyskane w ten sposób krzywe, dające zaczernienia Z różnych klisz w zależności od długości fali λ światła padającego — przy pewnym niezmiennym, zresztą bliżej nieznanym, rozkładzie energii. Krzywe rys. 1 i 3 odpowiadają, *caeteris paribus*, sześciokrotnie większemu natężeniu światła, niż krzywe rys. 2 i 4.

Jak z krzywych tych widać, klisze Alfa przy większych natężeniach światła nie ustępują dobrym kliszom zagranicznym, przy mniejszych natomiast naogół zaczerniają się nieco słabiej; dowodzi to ich kontrastowości przy jednoczesnym, prawdopodobnie, względnie niewysokim progu czułości.

Z pomiędzy klisz Alfa nieuczulonych (rys. 1 i 2) najbardziej kontrastowe wydają się t. zw. *Portretowe*, zaś najbardziej czułe *Ultra-Rapid*; z klisz innych wytwórni zwrócimy uwagę na klisze *Opta*, wybitnie słabo kontrastowe, za to przewyższające czułością wszystkie inne, co daje się zauważyć dla zielonej części widma nawet w stosunku do klisz ortochromatycznych (rys. 3 i 4).

Z pomiędzy klisz uczulonych (rys. 3 i 4) klisze Alfa mogą śmiało rywalizować z zagranicznymi, z wyjątkiem oczywiście panchromatycznych klisz *Ilforda*, w których minimum czułości w zielonej części widma zostało prawie całkowicie usunięte; jak wiadomo, usunięcie tego minimum stanowi jedną z poważniejszych trudności, z którymi spotykają się wytwórnie klisz fotograficznych.

Szkopuł ten został usunięty przez wytwórnię Alfa mniej więcej w takiej samej mierze, jak przez wytwórnie *Lumière'a* i *Westendorpa*.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 3 marca 1927 r.

The first part of the paper discusses the general theory of the subject, and the second part discusses the experimental results. The theory is based on the assumption that the system is linear and time-invariant, and the results show that the system is indeed linear and time-invariant.

The experimental results are shown in Figure 1, which is a plot of the magnitude of the transfer function versus frequency. The plot shows a resonance peak at approximately 100 Hz, and the magnitude decreases as the frequency increases.

The results of the experiment are in good agreement with the theoretical predictions, and the system is shown to be linear and time-invariant.



Figure 1. Magnitude of the transfer function versus frequency. The plot shows a resonance peak at approximately 100 Hz, and the magnitude decreases as the frequency increases.

The results of the experiment are in good agreement with the theoretical predictions, and the system is shown to be linear and time-invariant.

The results of the experiment are in good agreement with the theoretical predictions, and the system is shown to be linear and time-invariant.

Marja Pietruszyńska.

O zanikaniu świecenia opóźnionego w powietrzu.

Sur l'extinction de la luminescence retardée dans l'air.

Sommaire.

Dans certaines conditions l'air, excité à l'émission par les décharges électriques, continue à émettre la lumière après l'interruption du courant. La durée de cette luminescence retardée peut atteindre suivant les conditions jusqu'à 20 secondes.

Les plus importants de multiples travaux, concernant cette question, sont énumérés en bas de la page 65 du texte polonais (v. les renvois 2, 3, 4, et 5).

Dans le travail de M. S. Piéńkowski¹⁾ nous trouvons en outre des remarques théoriques sur l'extinction de la luminescence en question. Il-y-a sur ce sujet une étude expérimentale²⁾ dont les conclusions sont difficiles à expliquer et il est probable qu'elles concernent un cas dans des conditions particulières d'expérience.

Dans le travail présent l'auteur a étudié l'extinction de la luminescence retardée dans l'air.

Après de multiples essais on s'était arrêté au dispositif, indiqué schématiquement dans la fig. 1 *a, b* (p. 66).

Le tube en verre R_1 , dans lequel passaient les décharges électriques, était réuni d'un côté au ballon B_1 et aux récipients-laveurs. De l'autre côté le tube R_1 était réuni au tube d'observation R_2 et celui-ci au système des pompes par l'intermédiaire d'un ballon B_2 . Par le jeu des robinets et l'aspiration par la pompe en marche on pouvait faire passer par l'appareil un courant d'air de vitesse constante; dans nos expériences elle était de 30 cm/sec, comme ont montré des mesures spéciales. Le tube R_1 était muni

¹⁾ V. p. 65, le renvoi 5.

²⁾ V. p. 65, le renvoi 6.

de deux électrodes en aluminium réunies aux bornes du secondaire d'une bobine d'induction C , dont le primaire contenait la source de 110 V ainsi que l'interrupteur mécanique P . L'intensité du courant des décharges était mesurée à l'aide d'une croix thermoélectrique T , et la température du gaz au moyen d'un couple thermoélectrique TI .

Pendant la décharge dans le tube R_1 , contenant l'air sous pression d'environ 1 mm de mercure, le tube R_2 se remplissait d'une luminescence verdâtre qui, en s'éteignant graduellement, s'étendait jusqu'à 1–1,5 m de la ligne des décharges.

La méthode du travail consistait à photographier la luminescence de l'air en repos ou en mouvement dans le tube R_2 et cela pour des courants d'intensité différente.

Afin d'avoir les conditions d'expérience les plus simples, il était nécessaire de photographier le gaz luminescent à l'état stationnaire. Par conséquent, l'objectif de l'appareil photographique a dû être ouvert un certain temps après la fermeture du courant et on le fermait avant l'arrêt des décharges. Au moment même de l'ouverture du courant on voyait se propager dans le tube R_2 une sorte d'onde plus claire de la luminescence.

Étant donné la faible intensité de la luminescence en question, les soins spéciaux ont dû être apportés afin d'écartier toutes traces de la lumière des décharges diffusée éventuellement par les parois du tube.

La figure 4, p. 70 représente une des plaques donnant les photographies du gaz luminescent. Elles correspondent depuis I jusqu' au V au courant des décharges variant de 27 mA à 7,9 mA. Le temps de pose était de 4 minutes. Sur la même figure sont reproduites les marques d'intensité, obtenues à l'aide de la lumière de couleur se rapprochant à celle de la luminescence en question.

Les photographies ainsi obtenues étaient soumises aux mesures photométriques au moyen d'un microphotomètre thermoélectrique enregistreur de M o l l. La figure 3, p. 69, représente une courbe, ainsi obtenue, de l'opacité de la plaque de l'image de la luminescence (A), ainsi que celles des marques d'intensité (1, 2, ..., 10).

Les courbes photométriques permettent de calculer le noircissement de la plaque en différents points de l'image. D'autre part les courbes analogues, se rapportant aux marques d'intensité donnent la relation entre le noircissement et l'intensité de la lumière, ce qui permet de tracer la courbe de distribution de l'intensité de la luminescence retardée en fonction de la distance de la ligne des décharges. Ces courbes sont représentées dans les fig. 5, 6 et 7 (p. 71 et 72). Sur l'axe des abscisses sont portées les distances de la ligne des décharges et sur l'axe des ordonnées les log d'intensité de la luminescence. Nous voyons que

la relation entre ces grandeurs est linéaire. Par conséquent, l'extinction graduelle de la luminescence est représentée par une formule exponentielle.

Les données concernant les courbes de la fig. 5, p. 71, à savoir l'intensité du courant (colonne 2) et la température du gaz dans le tube (colonne 3), sont réunies dans le tableau I, p. 71, du texte polonais. De toutes ces données nous voyons que la luminescence près de la ligne des décharges augmente d'intensité avec l'intensité du courant électrique, mais son étendue diminue.

La courbe II de la fig. 7, p. 72, se rapporte à l'extinction de la luminescence dans l'air en mouvement, tandis que la courbe III de la même figure correspond au cas de l'air en repos. L'intensité du courant dans les deux cas était de 20 mA. La comparaison de ces deux courbes nous montre que dans le premier cas l'étendue de la luminescence est plus grande et son intensité est beaucoup plus forte.

L'extinction de la luminescence est étroitement liée à la question du transport des molécules déformées dans la décharge et qui revenant en chemin à l'état normal, ou bien en passant dans un autre état, donnent la luminescence observée.

Si nous admettons l'hypothèse de la diffusion des molécules déformées dans la décharge et supposons que le nombre dN des molécules émettant la luminescence soit proportionnel au nombre des molécules présentes, $dN = -\lambda N dt$, alors la distribution de l'intensité de la luminescence dans l'espace à l'état stationnaire est donnée par la formule:

$$I = I_0 e^{-\left(\sqrt{\frac{v^2}{4D^2} + \frac{\lambda}{D}} - \frac{v}{2D}\right) x}$$

où D est le coefficient de diffusion des molécules déformées, v —la vitesse du courant d'air passant par l'appareil et x — la distance de la ligne des décharges.

La discussion de cette formule montre qu'elle rend compte, qualitativement au moins, des résultats d'expérience présentés ici.

Acceptant l'hypothèse de Strutt¹⁾ il faut admettre que la luminescence retardée dans l'air est une chimiluminescence, ayant pour origine la réaction d'oxydation de NO par O_3 , aboutissant à la formation du NO_2 .

Cependant, la constatation du fait de l'extinction exponentielle de cette luminescence nous amène à la conclusion que seulement une réaction monomoléculaire peut être responsable de son excitation. Il se peut évidemment que nous avons à faire ici avec deux réactions successives dont une est très rapide, tandis que par la luminescence nous n'observons que la réaction suivante, beaucoup plus lente et qui se passerait comme une réaction monomoléculaire. Ce dernier caractère ne paraît pas confirmer l'hypothèse de Strutt sous sa forme la plus simple.

¹⁾ V. p. 74, le renvoi 2.

On pourrait encore admettre, que dans le tube à décharge a lieu la formation de NO_2 , mais que l'énergie libérée sert à déformer des molécules étrangères de la même espèce et ces dernières en revenant à son état normal, émettraient la luminescence retardée en question.

Remarquons de plus que pour obtenir la luminescence décrite ci-dessus il ne suffit pas de régler convenablement la pression du gaz et l'intensité du courant électrique; il est nécessaire de „former“ le tube employé et cela pendant le temps plus ou moins long, selon les conditions du travail. Les opérations de la „formation“ consistent à faire passer par le tube d'observation, pendant les décharges dans le tube R_1 , un courant d'air en maintenant la pression d'environ 1 mm. de mercure. Les expériences multiples faites dans le but d'éclaircir ce fait étrange ont montré qu'il s'agit ici de former sur les parois du tube un dépôt, dont la nature n'est pas encore bien déterminée. Il est probable que ce soit $N_2 O_5$ à l'état solide — une substance bien instable qui se produit par l'oxydation de NO par O_3 ¹⁾. Si par un chauffage local d'un tube „formé“ on vaporise ce dépôt, la luminescence s'arrête à la région chauffée et ne progresse plus loin que peu à peu.

La différence entre le tube „formé“ et le tube „non formé“ se manifeste non seulement dans l'apparition d'une luminescence relativement stable et dense, mais également dans la marche de l'extinction de la luminescence après l'ouverture du circuit des décharges.

D'après les considérations de M. S. P i e t r u s z y Ń s k i on devrait voir après l'ouverture du circuit la marche de la limite visible s'effectuer des points plus éloignés vers les points plus proches de la ligne des décharges. Or c'est le contraire qui se produit. Mais on a constaté que cela a lieu seulement dans les tubes „formés“. Dans les tubes „non formés“, dans lesquels la luminescence retardée est encore très faible et dont la durée est très courte, la marche de l'extinction de la luminescence après l'ouverture du circuit des décharges se produit des points plus éloignés vers les points plus proches de la ligne des décharges; ce fait est donc conforme aux prévisions théoriques, si on admet l'hypothèse de la diffusion des molécules déformées dans le tube à décharge. Il faut supposer que les conditions d'expériences dans les tubes „non formés“ sont plus simples.

Dans les tubes „formés“ et à l'état stationnaire l'extinction graduelle de la luminescence retardée dans l'air suit la loi exponentielle aussi bien dans le gaz en repos, que dans le gaz en mouvement.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 23 mars 1927.

¹⁾ V. p. 77, le renvoi 2.

I. Wstęp.

W rurkach próżniowych, zawierających powietrze pod ciśnieniem około 1 mm rtęci, występuje po przerwaniu wyładowań silne świecenie barwy mleczno-zielonej. Jest to świecenie opóźnione, trwające nieraz do 20 sekund po usunięciu wzbudzającego je czynnika, i rozprzestrzeniające się znacznie poza linię wyładowań.

Zjawisku temu, zauważonemu już w połowie XIX-go wieku¹⁾, poświęcono wiele prac doświadczalnych, z których najważniejszymi są prace Strutta²⁾, Comte'a³⁾, Königa i Elöda⁴⁾ oraz p. S. Pieńkowskiego⁵⁾.

Zajmującą kwestją jest zanikanie tego świecenia w czasie. Rozważania na ten temat znajdujemy w wymienionej wyżej pracy p. S. Pieńkowskiego. Z prac doświadczalnych tylko jedna, p. W. Bernhardta⁶⁾, dotyczyła tej sprawy. Wyniki jej były trudne do wytłumaczenia i nasuwało się pytanie, czy pomiary te nie odpowiadają jakiemuś szczególnemu przypadkowi, związanemu z bardzo specjalnymi warunkami doświadczenia.

W toku badań widmowych nad świeceniem opóźnionem w powietrzu⁷⁾, uwidocznił się pewien zajmujący fakt, związany właśnie z kwestją jego zanikania. Zauważono mianowicie, że przy prądach wzbudzających rzędu 20—30 mA., rozciągłość świecenia wzdłuż rury, począwszy od linii wyładowań, jest mniejsza, a spadek jego natężenia ze wzrostem odległości od linii wyładowań bardziej nagły, niż dla prądów 10—15 mA. W związku z tem wyłoniła się zajmująca sprawa zbadania zaniku świecenia przy prądach wzbudzających o natężeniach od 5 do 30 mA.

Zastosowano z pewnemi zmianami metodę analogiczną do używanej przez p. Bernhardta, a mianowicie metodę fotograficznego wyznaczania rozkładu natężenia świecenia, zanikającego w przestrzeni.

2. Opis aparatury.

Badane świecenie otrzymywano w szklanej rurze (rys. 1 a), składającej się z rurki wyładowań R_1 i rurki obserwacyjnej R_2 , o średnicy wewnętrznej 15 mm i długości przeszło 1 m. Aby mieć określone warunki i możliwość łatwiejszego ujęcia ilościowego zaniku, zachodziła konieczność badania

1) Świecenie opóźnione w rurkach próżniowych, zawierających azot z domieszką tlenu obserwował już w r. 1865 A. Morren (Ann. d. Chim. Phys. 293, 1865).

2) R. J. Strutt, Proc. Phys. Soc. London 23, 66 (1910); Proc. Roy. Soc. London 85, 533 (1911); 86, 56 (1911); Phys. ZS. 15, 274 (1914).

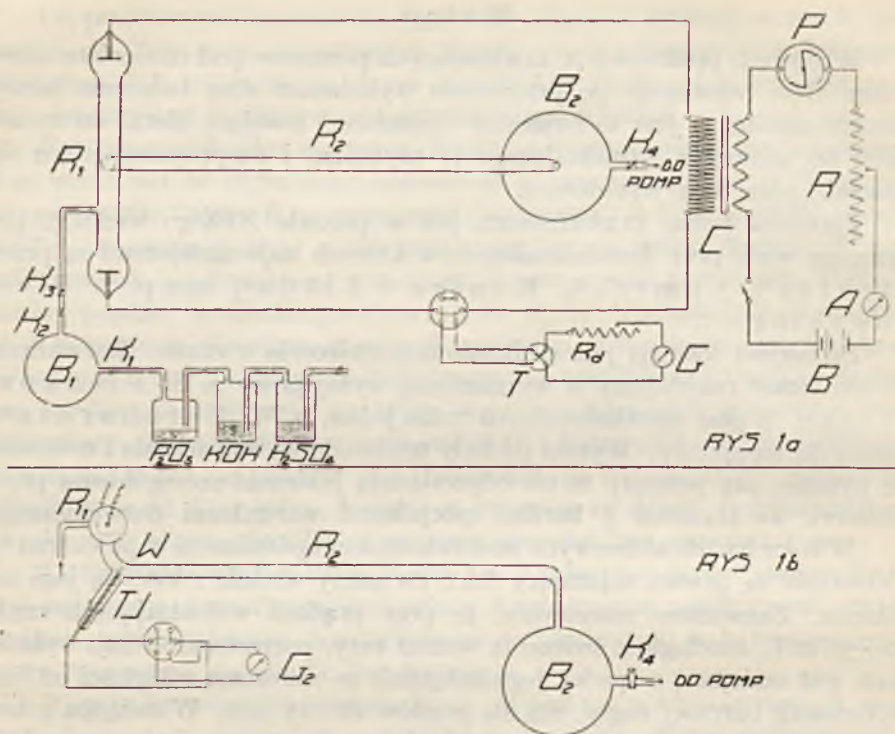
3) F. Comte, Phys. ZS. 14, 74 (1913).

4) A. König u. E. Elöd, Phys. ZS. 14, 165 (1913).

5) S. Pieńkowski, Bull. Acad. Pol. d. Sc. et d. L. (Cracovie), Série A, 287 (1924).

6) W. Bernhardt, Sprawozdania i Prace P. T. F., V, 25 (1925).

7) Praca w tym kierunku trwa.



Rys. 1.

świecenia w stanie statecznym, a zatem należało je badać podczas trwania wyładowań w gazie. To jednak pociągało za sobą możliwość istnienia w rurce obserwacyjnej, głównie w miejscach zbliżonych do rurki wyładowań, odblasków, pochodzących od silnie świecącej tam zorzy dodatniej. Odblaski takie mogłyby w znacznym stopniu zniekształcić otrzymywane metodą fotograficzną krzywe zaniku świecenia, a więc koniecznym było je usunąć. Z licznych sposobów, stosowanych w tym celu, najdogodniejsze okazało się użycie rurki obserwacyjnej, kształtu wskazanego na rys. 1 b. Rurka ta posiadała dość łagodne (aby nie zniekształcić rozkładu świecenia wzdłuż rury) wygięcie W , które osłaniano szczelnie czarnym suknom. Osłaniano też rurkę wyładowań. Jak to wykazały specjalne doświadczenia widmowe, żadne odblaski świecenia zorzy nie dochodziły na odległość kilku cm poza wygięcie rurki obserwacyjnej.

Powietrze doprowadzano przez płuczkę z wodorotlenkiem potasu, oraz suszki z kwasem siarkowym i pięciotlenkiem fosforu (rys. 1 a) do balonu B_1 , a stamtąd do rurki wyładowań, oddzielonej dwoma kurkami próżniowymi K_2 i K_3 , umieszczonymi blisko siebie; urządzenie to pozwalało wpuszczać gaz drobnymi „kroplami“. Rurka obserwacyjna połączona była

z balonem B_2 , celem zmniejszenia wahań ciśnienia, powodowanych ewentualnymi zmianami temperatury, powstającymi na skutek wyładowań. Balon ten połączony był z pompami dyfuzyjną L a n g m u i r a i rotacyjną olejową. Przy takim urządzeniu aparatury można było badać świecenie tak przy stałym przepływie powietrza przez rurę, regulując odpowiednio kurki K_2 i K_3 , jak również bez przepływu. Stały przepływ powietrza otrzymywano przez ssanie go zapomocą pompy olejowej, podtrzymując w rurce wyładowań ciśnienie około 1 mm rtęci.

Wyładowania wzbudzano prądem z cewki C , z gazowo-rtęciowym przerywaczem P w obwodzie pierwotnym. Natężenie prądu wzbudzającego mierzono przy pomocy termokrzyża T , włączonego w obwód galwanometru G ; krzyż ten był cechowany prądem stałym. Pomiary natężenia prądu robiono dwukrotnie na początku i na końcu każdej ekspozycji.

Mierzono również temperaturę gazu w rurce obserwacyjnej, zapomocą termoięły TI , umocowanej na szczelnie dotartych stożkach szklanych i włączonej w obwód galwanometru G_2 .

Masa świecącego gazu wypełniała całkowicie rurkę obserwacyjną, a nawet przechodziła do balonu B_2 , to znaczy sięgała na odległość 1—1,5 m od linii wyładowań.

Świecący gaz fotografowano na kliszach ortochromatycznych S. E. L u m i è r e - J o u g l a i Color Platten Westendorpa, używając obiektywu Zeissa Tessar F: 4,5.

3. Wykonanie doświadczenia.

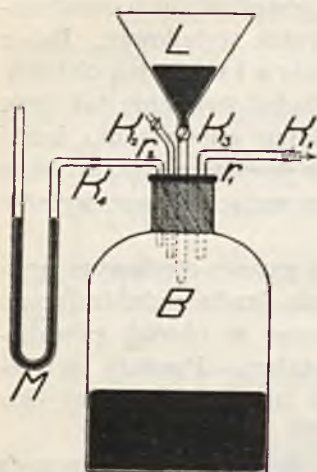
Metoda pracy była następująca:

Świecenie gazu w rurce obserwacyjnej fotografowano, poczem otrzymane klisze fotometrowano wzdłuż osi obrazu rurki.

Z otrzymywanych w ten sposób krzywych przezroczystości kliszy obliczano zaczernienia, odpowiadające poszczególnym punktom rury, a z zaczernień wyznaczano rozkład natężeń świecenia wzdłuż rury, czyli krzywe jego zaniku, opierając się na prawie S c h w a r z s c h i l d a, wyrażającym zależność zaczernienia, w pewnych granicach jego wielkości, od natężenia wywołującego je światła.

Otrzymane wyniki poddawano analizie i wyciągano stąd wnioski o sposobie zanikania świecenia.

Ponieważ pracowano częściowo przy stałym przepływie powietrza przez aparaturę, należało wyznaczyć prędkość przepływającego gazu. Z wielu bardzo sposobów, stosowanych w tym celu, okazało się najlepszym użycie przyrządu, wskazanego na rys. 2. Balon B , objętości 1 litra, łączono rurką r_1 z rurą obserwacyjną; był on prócz tego połączony z mano-



Rys. 2.

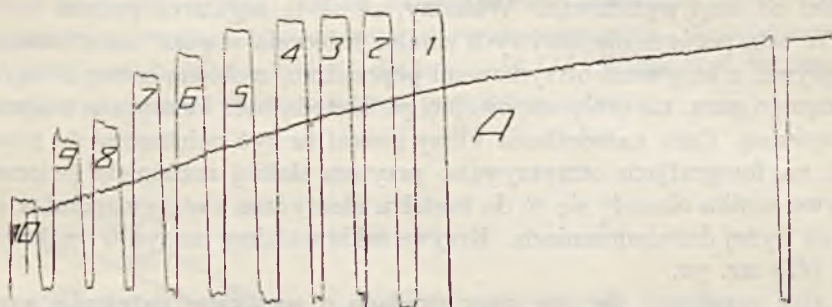
sposób wprowadzonej do balonu w przeciągu zmierzonego okresu czasu, wnioskowano o objętości powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym, które przeszło w tymże czasie przez aparaturę; prosty rachunek dawał objętość powietrza pod ciśnieniem, panującym w rurce. Pomiar, wykonywane dla okresów czasu 1—1,5 godz., dały wartość prędkości przepływu 30 cm/sek. (dokładność 10%).

Doświadczenia przy stałym przepływie powietrza posiadają wiele cech dodatnich. Przedewszystkiem można uniknąć w ten sposób zbyt silnych lokalnych podwyższeń temperatury, które dla prądów silniejszych mogłyby być znaczne; mamy też wtedy możliwość uzyskania większego natężenia świecenia, oraz znaczniejszego rozciągnięcia go wzdłuż rury.

Fotografie rury przy różnych natężeniach prądu wzbudzającego i stałej prędkości przepływu gazu, wykonywano na jednej kliszy, stosując jednakowy czas i jednakowe warunki ekspozycji (stały przepływ gazu przez rurę, jednakowy czas częściowych naświetlań i przerw, to samo ustawienie aparatu fotograficznego).

Jak już zaznaczono, należało fotografować świecący gaz w stanie statecznym, konieczne było zatem: 1) odsłaniać obiektyw aparatu po zamknięciu prądu, a więc ustaleniu się tego stanu statecznego i 2) zasłaniać go jeszcze podczas trwania świecenia, gdyż prąd otwarcia daje jaśniejszą, przebiegającą wyraźnie wzdłuż rury, jak gdyby „fale” silniej świecącego gazu. Ze względu na ogrzewanie się elektrod oraz rurki wyładowań naświetlano kliszę z przerwami: po każdym 15-sekundowym naświetleniu następowała 1-minutowa przerwa. Łączny czas naświetlań wynosił 4 do 10 minut. Przykład tak otrzymywanych fotografii świecącej rury mamy na rysunku 4 str. 70.

Fotografie takie fotometrowano za pomocą mikrofotometru samopiszącego Molla. Otrzymywano więc krzywe przezroczystości kliszy i na ich podstawie obliczano zaczerwienia dla poszczególnych punktów obrazu rury. Przykład takiej krzywej przezroczystości daje rys. 3 (krzywa A). Od za-



Rys. 3.

czernień należało przejść do natężeń świecenia w danych punktach rury.

Jak wiadomo, zależność zaczerwienia Z kliszy od natężenia światła padającego I oraz czasu t jego działania jest dana przez wzór S c h w a r z c h i l d a:

$$Z = \log \frac{I \gamma t^p}{A} \quad (I)$$

gdzie γ , p i A są to stałe dla każdej kliszy, zależne od długości fali światła padającego na nią, oraz od sposobu wywoływania.

Ponieważ dla wszystkich punktów danej kliszy $t = \text{const.}$, możemy wzór (I) napisać w postaci:

$$Z = \gamma \log I + B$$

Jak wiadomo, wzór ten może być stosowany tylko dla wartości zaczerwień, zawartych w pewnych granicach, które winny być wyznaczane dla każdej badanej kliszy. W tym celu na każdej kliszy fotografowano „znaczkę świetlną“ o wiadomym stosunku natężeń. Zmianę ich natężenia otrzymywano przez zmienianie odległości źródła światła od ekranu, przesuując to źródło na ławie optycznej. Znaczkę taką widzimy na rysunku 4 str. 70. Ponieważ wartość stałej γ zależy od długości fali światła padającego, przeto znaczkę robiono światłem tej barwy, co światło powietrza, pobudzonego do świecenia opóźnionego. Uzyskiwano to przez użycie odpowiednich filtrów.

Wyznaczenie drogą fotometryczną zaczerwień Z tych znaczków, pozwalało wykreślić krzywą zależności Z od \log natężenia światła, czyli tak zwaną krzywą czułości kliszy.

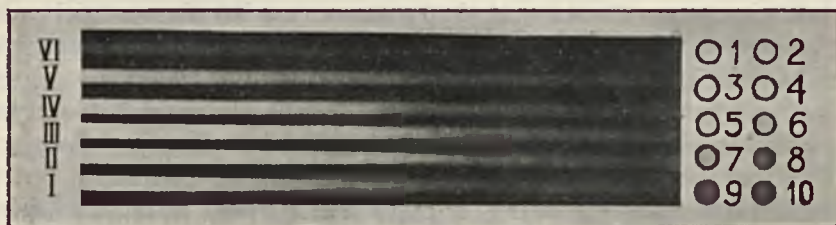
Znając zaczerwienia kliszy dla poszczególnych punktów rury, odczytywano wprost z krzywej czułości odpowiadające im \log natężenia świecenia. Korzystano przytem ze wspomnianej krzywej w całej jej rozciągłości, aby

otrzymać natężenie świecenia opóźnionego w tych miejscach rury, gdzie występuje wyraźne jego gaśnięcie.

Znając log natężenia świecenia w różnych punktach rury, wykreślano krzywe zaniku świecenia. Przykład takich krzywych mamy na rys. 5, str. 71; na osi rzędnych odmierzano log natężenia świecenia, na osi odciętych odległości od linii wyładowań. Widzimy, że są to regularne proste.

W celu porównania krzywych zaniku świecenia w gazie bez stosowania przepływu, z krzywymi otrzymanymi poprzednio, zrobiono szereg fotografii świecącego gazu, nie przepompowując go. Metoda była identyczna z uprzednio opisaną. Czas naświetlania kliszy musiał tu być zwiększony do 10—25 min., na fotografiach otrzymywano przytem słabiej rozwinięte świecenie. Krzywe zaniku okazały się co do kształtu identyczne z otrzymanymi w opisanych wyżej doświadczeniach. Krzywe takie widzimy na rys. 6 i 7 (krzywe II i III) str. 72.

Aby przekonać się, czy przy prądach o wysokim natężeniu wzrost temperatury gazu w rurze, prawdopodobnie znaczny, nie ma wpływu na zanikanie świecenia, oraz aby móc ewentualnie ten wpływ uwzględnić, wykonano pomiary temperatury gazu przy różnych natężeniach prądu wzbudzającego. Do tego celu służyło termooigniwo TI (rys. 1 b, str. 66), znajdujące się w obwodzie galwanometru G_2 . Galwanometr ten ustawiono na podstawkach bursztynowych, aby uniknąć możliwego spływania prądu rozgałęzionego od rury do ziemi; sprawdzano to zapomocą elektrometru strunowego, dołączonego do poprzedniego obwodu. Zmierzone temperatury sięgały $80^{\circ} C$ przy $30 mA$, począwszy od $30^{\circ} C$ przy $8 mA$. Są to dane dla stałego przepływu gazu przez rurę. Pomiary te wykonywane były zawsze po upływie jednakowego czasu od chwili włączenia prądu wzbudzającego. Ten okres czasu odpowiadał czasowi trwania jednorazowej częściowej ekspozycji.

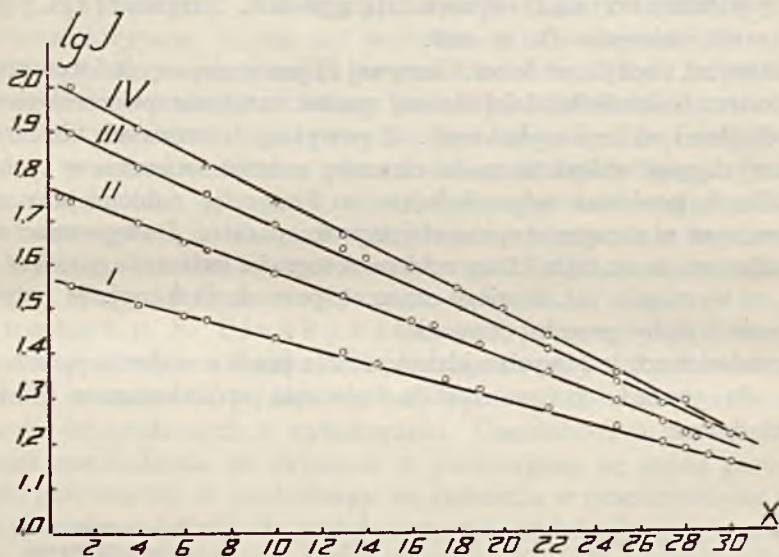


Rys. 4.

4. Wyniki.

Rysunek 4 przedstawia fotografie świecącej rury dla prądów wzbudzających o różnych natężeniach. Czas naświetlania wynosił 4 min. Z fot. V dla prądu o natężeniu $7,9 mA$ widzimy, że rozciągłość świecenia jest znaczna — długość obrazu odpowiada 40 cm na rurze — natężenie zaś jego spada ła-

godnie. Silniejsze natężenie i większą rozciągłość mamy na fotografii *IV* dla 11,1 mA i na *III* dla 17,6 mA. Z następnej fotografii *II* przy 22 mA widać już nieco mniejsze rozciągnięcie świecenia, co występuje bardzo wyraźnie na fotografii *I* odpowiadającej prądowi wzbudzającemu 27 mA. Powyżej, na fotografii *VI*, widać na odbitce słaby — na kliszy jednak dobrze widoczny — ślad; jest to fotografia rurki świecącej bez przepływu, eksponowanej w ciągu tego samego czasu, co poprzednie. Natężenie prądu wzbudzającego było tu także jak dla fotografii *III*. Widać stąd, jak znaczna jest różnica natężeń świecenia przy przepływie i bez.



Rys. 5.

Na rys. 5 widzimy krzywe zaniku świecenia. Na osi odciętych odłożone są odległości od linii wyładowań, na osi rzędnych zaś log natężenia świecenia. Otrzymane punkty wskazują, że zależność między temi wielkościami jest linjowa, to znaczy, iż krzywe zaniku są wykładnicze.

Proste *I*, *II*, *III* i *IV* odpowiadają fotografom rury świecącej przy różnych natężeniach prądu wzbudzającego, a więc i różnej temperaturze gazu. Dane dotyczące tych krzywych mamy w tabliczce 1.

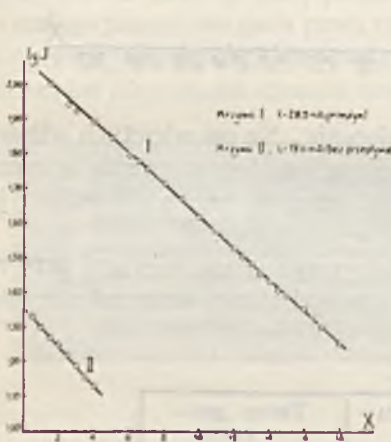
Tablica 1.

Krzywa	Natęż. prądu wzbudz.	Temp. gazu w rurze
I	7,9 mA	30° C
II	11,1 mA	33° C
III	16,7 mA	43° C
IV	22,0 mA	56° C

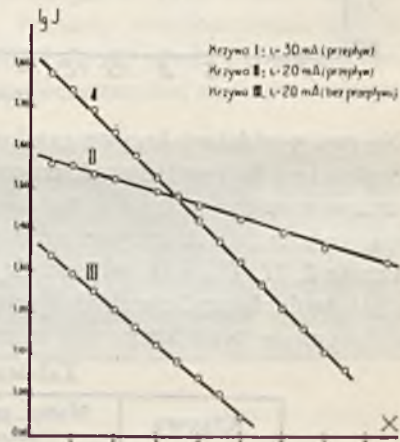
Widać, że wraz ze wzrostem natężenia prądu, wzrasta log natężenia świecenia w pobliżu linii wyładowań, zwiększa się również i kąt nachylenia tych prostych do osi odciętych, co wskazuje, iż przy większych natężeniach prądu wzbudzającego, zanikanie świecenia jest prędsze. Proste *III* i *IV* wykazują wyraźnie, że przy wysokich natężeniach prądu rozciągłość świecenia maleje. Widocznym to było jeszcze wyraźniej z fotografii *I*, rys. 4, str. 70, dla prądu o natężeniu 27 mA. Zrobiono więc dla prądów o większych natężeniach szereg fotografii, z których otrzymano krzywe zaniku. Mamy je na rys. 6 i 7. Krzywa *I* rys. 6 odpowiada prądowi 28,5 mA; na rys. 7 widzimy krzywą *I*, odpowiadającą 30 mA. Krzywa *II* rys. 7 przedstawia zanik świecenia dla 20 mA.

Jak widać, nachylenie do osi *X* krzywej *II* jest mniejsze niż *I* (rys. 7); dla *I* mamy zatem znacznie bardziej stromy spadek natężenia świecenia ze wzrostem odległości od linii wyładowań. Z powyższych krzywych nie możemy jednak wyciągnąć wniosków co do stosunku natężeń świecenia w tych dwu przypadkach, ponieważ odpowiadające im fotografie robiono przy zadiafragmowanym w różnym stopniu obiektywie aparatu. Postępowano w ten sposób dlatego, że na tejże kliszy robiono fotografie świecenia gazu bez przepływu, co wymagało tak długiego czasu ekspozycji, iż fotografie rury przy przepływie byłyby przeeksponowane.

Z omówionych krzywych widzimy, że dla prądów wzbudzających o natężeniu do 30 mA, krzywe zaniku świecenia opóźnionego w powietrzu są wykładnicze.



Rys. 6.



Rys. 7.

Przechodząc do krzywych zaniku świecenia opóźnionego bez przepływu gazu, widzimy, że charakter ich nie ulega zmianie, co wykazują krzywe *II*

i *III* z rys. 6 i 7. Krzywa *II* rys. 6 przedstawia zanik dla prądu o natężeniu 19 mA, krzywa zaś *III* rys. 7 odpowiada prądowi 20 mA. Z porównania nachyleń do osi *X* krzywych *II* i *III* rys. 7 wynika, że przy tem samym natężeniu prądu wzbudzającego rozciągnięcie świecenia bez przepływu gazu jest znacznie mniejsze.

Zbierając otrzymane wyniki powiemy, że krzywe zaniku świecenia opóźnionego w powietrzu są wykładnicze.

Ze sposobem zanikania świecenia opóźnionego w powietrzu wiąże się ściśle sprawa rozchodzenia się odkształconych cząsteczek, dających badane świecenie. Czynnikiem, powodującym występowanie świecenia, jest wyładowanie elektryczne. Atomy czy cząsteczki gazu zostają na linii wyładowań odkształcone, poczem wracają do stanu normalnego bądź bezpośrednio, bądź przechodząc przez pewne stany pośrednie. Powrót ich do stanu normalnego lub przejście do innego, może być związane bezpośrednio albo ubocznie z promieniowaniem w postaci świecenia opóźnionego. Przejścia takie zachodzić mogą poza linią wyładowań; cząsteczki względnie atomy odkształcone wędrują do dalszych części rury i w drodze dają badane świecenie. Wyłania się zatem kwestja sposobu rozchodzenia się tych cząsteczek w gazie od miejsca pobudzenia do miejsc dalszych.

Z rozważań p. S. Pieńkowskiego¹⁾ w pracy nad świeceniem opóźnionem w powietrzu wynika, że w obecnym stanie naszych wiadomości najbardziej uzasadnioną wydaje się być hipoteza dyfuzji w masie gazu cząsteczek, odkształconych w wyładowaniu. Uogólniamy te rozważania na przypadek rozchodzenia się świecenia w poruszającej się masie gazu.

Jeśli przyjmiemy, iż rozchodzenie się świecenia w przestrzeni jest związane ze zjawiskiem dyfuzji i że liczba cząsteczek, przechodzących z pewnego stanu *a* do innego *b*, dających przy tem świecenie, jest proporcjonalna do ogólnej liczby cząsteczek, znajdujących się w stanie *a*, t. j. $dN = -\lambda N dt$, to przy uwzględnieniu jednoczesnego stałego przepływu gazu przez rurę, otrzymamy równanie:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v \frac{\partial N}{\partial x} - \lambda N$$

gdzie *N* jest to liczba cząsteczek odkształconych w jednostce objętości, λ — współczynnik, określający liczbę cząsteczek, przechodzących w jednostce czasu ze stanu *a* do stanu *b*, *D* — współczynnik dyfuzji tych cząsteczek, a *v* — prędkość przepływu gazu; *x* oznacza odległość od miejsca wyładowań.

Ponieważ doświadczenia nasze odpowiadały stanowi statecznemu gazu, więc równanie powyższe uprości się i otrzymamy:

$$D \frac{d^2 N}{dx^2} - v \frac{dN}{dx} - \lambda N = 0$$

¹⁾ S. Pieńkowski, l. c.

Jako całkę tego równania przy uwzględnieniu warunków początkowych otrzymamy funkcję:

$$N = N_0 e^{-\left(\sqrt{\frac{v^2}{4D^2} + \frac{\lambda}{D} - \frac{v}{2D}}\right)x}$$

N_0 oznacza tu liczbę cząsteczek odkształconych na linii wyładowań, przypadającą na jednostkę objętości. Zakładając, że natężenie świecenia I jest proporcjonalne do liczby N cząsteczek, zanikających skutkiem przejścia ze stanu a do b w jednostce czasu, otrzymamy:

$$I = I_0 e^{-\left(\sqrt{\frac{v^2}{4D^2} + \frac{\lambda}{D} - \frac{v}{2D}}\right)x} \quad (1)$$

Jeśli przyjmiemy $v = 0$, — przypadek świecenia opóźnionego bez przepływu, — otrzymamy analogicznie do wyników wyżej wspomnianych rozważań p. S. Pieńkowskiego:

$$I = I_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x} \quad (2)$$

Przyjawszy więc powyższą hipotezę, otrzymujemy wykładniczy zanik świecenia w miarę wzrostu odległości od linii wyładowań.

Z porównania wyrażeń (1) i (2), dochodzimy do wniosku, że przy przepływie zanik świecenia powinien być powolniejszy, świecenie bardziej rozciągnięte, niż bez przepływu. Prócz tego powinno ono być silniejsze w tych warunkach, gdyż prąd przepływającego gazu przenosi cząsteczki odkształcone z rurki wyładowań do rury obserwacyjnej, w której będzie ich wtedy większa liczba.

Dane doświadczalne potwierdzają te wnioski (patrz krzywe II i III rys. 7).

O ile świecenie wzbudzamy prądem o większym natężeniu, to przede wszystkim N_0 , czyli zagęszczenie cząsteczek odkształconych na linii wyładowań, a co zatem idzie i I_0 , jest większe, a następnie skutkiem wzrostu temperatury w rurze zwiększa się współczynnik dyfuzji D ¹⁾. Prócz tego, jeśli przyjmiemy pogląd Strutta²⁾, który uważa badane świecenie za luminescencję, towarzyszącą reakcji łączenia się NO i O_3 , tworzących się w wyładowaniu, na NO_2 , to musimy jeszcze uwzględnić, iż skutkiem wzrostu temperatury zwiększa się i prędkość wspomnianej reakcji. Z powyższego wynika, że przy prądach wzbudzających o coraz wyższych natężeniach powinno występować świecenie o coraz większym natężeniu w pobliżu miejsca wyładowań, ale jednocześnie spadek jego natężenia wzdłuż rury winien być

¹⁾ Wartość stosunku współczynników dyfuzji dla krańcowych temperatur, z jakimi miałam do czynienia w tej pracy (80° C i 30° C) wynosi 1,2.

²⁾ R. J. Strutt, Phys. ZS. 15, 274 (1914).

bardziej nagły. I tu mamy zupełną zgodność z doświadczeniem (patrz krzywe z rys. 5).

Jasnym więc jest, że dyfuzyjne ujęcie rozchodzenia się cząsteczek, dających świecenie, ma ugruntowanie doświadczalne.

Opierając się na hipotezie *Strutta*, która wydaje się z wielu względów przekonywającą¹⁾, to jest uważając, że źródłem wzbudzenia świecenia jest reakcja między *NO* i *O₃*, należałoby przyjąć proporcjonalność liczby zanikających dzięki reakcji cząsteczek do iloczynu stężeń cząsteczek obu rodzajów. Takie założenie doprowadza jednak do bardzo skomplikowanego równania, nie dającego wykładniczego rozwiązania dla krzywych zaniku. Z wielu prób, czynionych przy różnych założeniach, wiążących świecenie z reakcjami chemicznymi, żadna nie dała wyników zgodnych z doświadczeniem. Miałoby to miejsce jedynie w przypadku reakcji jednocząsteczkowej, co nie zgadza się z zapatrywaniami *Strutta*. Można by tu jeszcze przyjąć hipotezę np. dwu kolejno po sobie następujących reakcyj, z których jedna przebiegałaby bardzo szybko, prędkość zaś drugiej, już jednocząsteczkowej, byłaby nieznaczną. W rezultacie dostępną badaniom za pośrednictwem świecenia byłaby tylko ta druga reakcja, a więc otrzymano by się zanik wykładniczy.

Należy zatem przypuścić, że aczkolwiek świecenie mogłoby być związane z reakcją między *NO* i *O₃*, to jednak promieniowałyby jakieś cząsteczki jednego rodzaju, które mogłyby być pobudzone jedynie kosztem tej egzotermicznej reakcji²⁾; trzeba by jednak przyjąć, iż pobudzenie to zachodzi w rurce wyładowań. Przy takim założeniu zanik świecenia byłby wykładniczy.

Omówione wyżej wyniki niniejszej pracy są zgodne z hipotezą p. *S. Piéńkowskiego*, dotyczącą rozchodzenia się cząsteczek, dających świecenie opóźnione w powietrzu.

5. „Hodowanie” rur.

Doświadczenia powyższe odnosiły się jednak tylko do t. zw. rur „wyhodowanych”, w których po kłopotliwych i nieraz długo trwających zabiegach, nazwanych „hodowaniem rury”, otrzymywano świecenie o znacznym natężeniu oraz długotrwałem opóźnieniu, dosięgającym w masie gazu 20 sek.

By więc otrzymać silnie rozwinięte świecenie opóźnione, nie wystarcza uregulować odpowiednio ciśnienie i zastosować dość intensywne pobudzenie,

¹⁾ W niniejszej pracy otrzymano również fakt, przemawiający za koniecznością obecności ozonu dla otrzymania świecenia. Mianowicie w drodze świecenia wyłożono ścianki rurki folią srebrną, co zgasiło je zupełnie, folja zaś pokryła się nalotem tlenku srebra. Wiadomo, że ozon działa silnie utleniająco na srebro, przyczem sam rozpada się. Jeżeli więc zniszczyć ozon, świecenie opóźnione znika.

²⁾ Por. *H. Kautsky u. O. Neitske*, *ZS. f. Phys.* 31, 60 (1925).

— należy jak już wspomniano, „wyhodować“ rurę. Hodowanie to polega na przepompowywaniu przez nią powietrza przy ciśnieniu, odpowiadającym występowaniu świecenia i na jednoczesnym przepuszczaniu wyładowań. Podczas takiego „hodowania“ rury zauważono znaczne zmniejszenie się prędkości rozchodzenia się świecącej masy gazu wzdłuż rurki obserwacyjnej, jeżeli zamykamy obwód rurki wyładowań po dłuższej przerwie przy ciągłym przepływie powietrza. Ze wzrostem czasu przerwy prędkość rozchodzenia się świecenia maleje, co widać wyraźnie z tabliczki 2.

Tablica 2.

Czas przerwy między przepszczeniem wyładowań w gazie	Czas przejścia przez świecąca masę gazu drogi 52 cm.
10 min.	3,5 sek.
15 min.	9,7 sek.
20 min.	14,7 sek.
25 min.	18,3 sek.
30 min.	27,1 sek.

Czas przejścia określonej drogi w rurce przez masę świecącego gazu mierzono przy pomocy sekundomierza. Prędkość tego ruchu dochodziła do wartości 2 cm/sek. Dawało się zauważyć, że świecenie, które doszło do pewnego miejsca rury, zatrzymywane tam przez nagłe przerwanie wyładowań, po natychmiastowym zamknięciu obwodu dobiega do tegoż miejsca bardzo szybko (prędkości tej nie można zmierzyć posługując się sekundomierzem), poczem dalej rozchodzi się znacznie wolniej. Trudno przypuścić, by wyładowania w rurce przy pierwszym i następnych jej włączeniach różniły się między sobą, powodując tak różne rozchodzenie się świecenia; należy raczej przypuścić, że przy pierwszym włączeniu prądu świecenie jest podczas rozchodzenia się niszczone w pewien sposób, np. niejako pochłaniane przez ścianki rurki. To rozchodzenie się świecenia odbywa się tak, jak gdyby pierwsza jego „fala“ musiała „torować“ sobie drogę w rurce.

Do wytłumaczenia tego zjawiska nasuwały się dwie hipotezy: 1) gaz, dający świecenie, rozchodząc się w rurce, odkłada coś na jej ściankach — stały przepływ powietrza przez rurę może ten nieznaną osad niszczyć, a więc przeszkadzałoby to rozchodzeniu się pierwszej „fali“ świecenia — i 2) gaz świecący musi zniszczyć jakieś warstewki zaabsorbowane na ściankach rury podczas przepływu powietrza przez nią.

Aby rozstrzygnąć, która z tych hipotez jest słuszna, wykonano następujące doświadczenie:

Na rurkę obserwacyjną nawinięto piecyk z drutu nikielinowego, owiniętego sznurkiem azbestowym. Dla zorientowania się co do temperatury,

jaką pozwala on osiągnąć, otworzono okienko rurki obserwacyjnej ¹⁾ i wsunięto doń termometr w tem miejscu, gdzie nawinięty był piecyk. Okazało się, że przy natężeniu prądu w nim, wynoszącym 3,5 amp., temperatura ścianek rurki dosięgała 290° C. Z wykonanych doświadczeń wynika, że im dłużej oraz im do wyższej temperatury ogrzewamy ścianki rurki, tem prędkość rozchodzenia się świecenia maleje — trudniej mu „utorować“ sobie drogę. Ilustruje to tablica 3.

Tablica 3.

Natęż. prądu w p ecyku	Przybliżona temp. ścianek	Czas ogrzewania rury	Czas przerwy	Czas rozejścia się świecenia na określoną odległość
0 amp.	temp. pokoj.	0 min.	30 min.	1,8 sek.
3,5 amp.	290° C	5 min.	25 min.	5,3 sek.
3,5 amp.	290° C	10 min.	20 min.	8,6 sek.
3,5 amp.	290° C	15 min.	15 min.	9,5 sek.
3,5 amp.	290° C	20 min.	10 min.	10,4 sek.
3,5 amp.	temp. pokoj.	0 min.	30 min.	1,9 sek.

Z powyższego wyniku słuszność hipotezy pierwszej, to znaczy, że „hodowanie“ rurki jest związane z pokrywaniem się jej ścianek warstewką bliżej jeszcze nieznaney substancji.

Charakter tego czynnika nie został określony. Można powiedzieć tylko, iż nie są to cząsteczki NO_2 , gdyż rurę wypełnioną tym gazem, trzeba również „hodować“, by otrzymać w niej świecenie opóźnione. Jest ono w takiej rurze identyczne z występującem w powietrzu, co stwierdzono badaniami widmowemi. Trudno również przypuścić, iż wchodzi tu w grę cząsteczki NO lub O_3 , tak bardzo nietrwałe w warunkach naszych doświadczeń. Najprawdopodobnijszem wydaje się być osadzanie się na ściankach rury stałego N_2O_5 , ²⁾ który powstaje jako produkt utlenienia NO ozonem. Jest to związek bardzo nietrwały, rozkładający się samorzutnie i stały tylko w temperaturach poniżej 30° C. Nadmiar ozonu powoduje jego rozkład na niższe tlenki, przedewszystkiem NO . Jest więc rzeczą bardzo możliwą, że „hodowanie“ rury polega na pokrywaniu się jej ścianek warstewką stałego N_2O_5 .

Za hipotezą pokrywania się ścianek rury nalotem przemawia również fakt, iż zwiększenie w niej powierzchni szkła wpływa ujemnie na przebieg „hodowania“ i na prędkość rozchodzenia się pierwszej fali świecenia. Doświadczenie, które to wykazało, wykonano w sposób następujący: użyto

¹⁾ Rurka w tym przypadku posiadała nieco inny kształt niż poprzednio; zaopatrzona była bowiem na końcu w płasko-równoległe okienko szklane, umocowane piceiną.

²⁾ E. Fonrobert, Das Ozon. 1916, str. 100.

rury, składającej się z dwu części: a i b . Część b była to dość szeroka rurka, w której ułożone były bardzo wąskie i cienkościennie rurki. Rurka a miała przekrój znacznie mniejszy. Powierzchnia przekroju wewnętrznego tej części a była równa powierzchni wolnej dla przepływającego gazu w części b . Okazało się, że część b wymagała znacznie dłuższej trwającego „hodowania“ oraz że prędkość rozchodzenia się świecącego gazu przy pierwszym zamknięciu prądu po dłuższej przerwie jest znacznie mniejsza w części b , niż w a .

„Hodowanie“ rurki jest zjawiskiem bardzo zagadkowym i trudnym do wytłumaczenia, tak doświadczalnie, jak i teoretycznie. Prawdopodobną wydaje się tu hipoteza tworzenia się nalotu stałego N_2O_5 .

Różnica między rurką „wyhodowaną“ i „niewyhodowaną“ przejawia się wyraźnie w przebiegu gaśnięcia świecenia po przzerwaniu wyładowań. Według rozważań p. S. Pieńkowskiego powinno ono zaczynać się w miejscach odległych od linii wyładowań i posuwać ku położonym bliżej. Tymczasem doświadczenie daje gaśnięcie w kierunku przeciwnym; dzieje się to jednak tylko w rurze „wyhodowanej“. W rurze „niewyhodowanej“, w której zaczyna się dopiero pojawiać świecenie, zwykle o bardzo słabym natężeniu i krótkotrwałym opóźnieniu¹⁾, gaśnięcie po otwarciu prądu odbywa się zgodnie z hipotezą dyfundujących cząsteczek, to znaczy od miejsc położonych dalej od linii wyładowań ku miejscom bliższym.

6. Streszczenie wyników.

a) Opracowano metodę, pozwalającą wyznaczać zmiany natężenia świecenia opóźnionego w prądzie wzbudzanego gazu, w zależności od odległości od linii wyładowań.

b) Wykazano, iż natężenie świecenia opóźnionego w powietrzu jest wykładniczą funkcją odległości od linii wyładowań, tak w prądzie przepływającego gazu, jak i w gazie w spoczynku, co przy założeniu, że odpowiedzialna za wzbudzenie świecenia jest pewna reakcja chemiczna, może być wyjaśnione jedynie reakcją jednocząsteczkową.

c) Konieczność „hodowania“ rury jest związana z wytwarzaniem się na jej ściankach warstewki nalotu; prawdopodobnie wchodzi tu w grę stały N_2O_5 .

Praca niniejsza została wykonana w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Kierownikowi Zakładu, Panu Profesorowi Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu, który z wielką życzliwością udzielał mi swych wysoce cennych rad i wskazówek, składam serdeczne podziękowanie.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 23 marca 1927.

¹⁾ Czas ten odpowiada czasowi opóźnienia, wyznaczonemu przez p. S. Pieńkowskiego, l. c., dla świecenia występującego w rurkach próżniowych i w aureoli iskry.

Marja Asterblumówna.

O gaśnięciu pasm tła ciągłego widma pary rtęci.

Sur l'extinction du fond continu dans le spectre de la vapeur de mercure.

Sommaire.

Récemment M. F. G. Houtermans¹⁾ a étudié la fluorescence à spectre de bandes de la vapeur de mercure; il s'agissait des bandes très floues, qui apparaissent plutôt sous la forme de renforcement de l'intensité du spectre quasi continu. Cet auteur employait un tube annulaire en quartz, où la vapeur du mercure formée dans une branche se condensait dans l'autre, donnant ainsi un courant permanent. Cette vapeur en mouvement a été excitée à la luminescence à l'aide d'une lampe à mercure en quartz, où bien par décharges avec des électrodes extérieures.

Le spectre de la vapeur luminescente a été photographié une fois au niveau d'excitation et ensuite au niveau situé à quelques centimètres plus haut.

En comparant les spectrogrammes ainsi obtenus on aperçoit aisément que la diminution relative de maximum d'intensité de la bande correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ est plus forte, que celle se rapportant au maximum de la longueur d'onde $\lambda = 3300 \text{ \AA}$. L'auteur dit que les différences analogues se présentent pour des régions du spectre voisines de longueur d'onde $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2650 \text{ \AA}$.

En se basant sur cette constatation, l'auteur conclut, que la vitesse d'extinction de ces régions du spectre est différente; il présume ensuite que la bande $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ est liée avec celle de $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ et il leur attribue un porteur commun, un autre porteur étant responsable pour les bandes de maximum d'intensité $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2650 \text{ \AA}$, liées également entre elles. Ces conclusions sont basées sur des faits, dont la méthode d'observation prête sujet à la critique au point de vue de la méthode expérimentale contemporaine.

L'application de décharges avec des électrodes extérieures et l'emploi des courants alternatifs complique le phénomène observé.

¹⁾ F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. 41, 140 (1927).

Elle ne permet pas de déterminer la région d'excitation et laisse présumer que la luminescence observée au dessus des électrodes n'est la luminescence retardée que partiellement.

En outre l'examen subjectif des plaques obtenues peut conduire à des conclusions inexactes. Nous ne pouvons pas juger de l'intensité de la lumière agissante sur la plaque photographique que d'après les valeurs de noircissement, liées avec l'intensité de la lumière par la loi exponentielle de Schwarzschild.

Pour des études de ce genre¹⁾, poursuivies depuis quelques années à l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie on utilise un appareil analogue à celui employé par M. Houtermans; cependant le courant exciteur d'une batterie d'accumulateurs ayant une tension de 620 V est amené aux électrodes placées à l'intérieur du tube. Il était donc facile de vérifier les résultats des observations de M. Houtermans, par des mesures exactes faites dans des meilleures conditions.

L'image du courant de la vapeur luminescente est projetée sur la fente du spectrographe à l'aide d'un système de lentilles en quartz. Les spectrogrammes obtenus dans le but de l'examen de l'extinction des raies²⁾ du spectre de la vapeur de mercure ne permettent pas de déterminer l'extinction des bandes en question, dans les régions des ondes courtes du spectre à cause de noircissements insuffisants des marques d'intensité dans ces régions du spectre. Par conséquent, les régions de $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2650 \text{ \AA}$ n'ont pas pu être soumis aux mesures précises de l'extinction de maximum d'intensité des bandes pour des longueurs d'ondes de $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ et $\lambda = 4850 \text{ \AA}$.

Les noircissements étaient calculés d'après les courbes d'opacité obtenues à l'aide d'un microphotomètre thermoélectrique enregistreur de Moll. (La fig. 1 du texte polonais en montre un exemple).

Les valeurs obtenues ont permis de calculer les intensités, correspondantes aux quatre niveaux du courant de la vapeur excitée, pour les deux longueurs d'onde, mentionnées plus haut.

Les valeurs de l'exposant de la loi de Schwarzschild ont été calculées au moyen d'interpolation des courbes donnant les valeurs de cet exposant pour les diverses raies du spectre de mercure. Pour la bande $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ on se basait sur les données pour les raies $\lambda = 3131 \text{ \AA}$ et $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ et pour la bande $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ en utilisant les valeurs correspondantes aux raies $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.

Les nombres obtenus ont permis de tracer les courbes donnant la relation entre le logarithme de l'intensité de la lumière et la distance à la cathode.

¹⁾ S. Pieńkowski, C. R. de la Soc. Pol. de Physique fasc. IV, p. 7 (1925); Bulletin de l'Acad. Pol. (A.) 351 (1924).

²⁾ Marie Asterblum, voir ce volume ou bien ZS. f. Phys. 41, 294 (1927).

Ces diagrammes pour les deux longueurs d'onde examinées (et qui sont représentées par la fig. 2 du texte polonais) donnent des lignes droites. L'extinction graduelle suit donc la loi exponentielle, ce qui est d'accord avec les observations de M. S. Pięńkowski¹⁾. Mais on voit de plus, que ces droites sont parallèles. Ce caractère montre que la vitesse d'extinction de ces bandes est la même. Par conséquent, la différence de la vitesse d'extinction de diverses bandes, observée par M. F. G. Houtermans n'est qu'apparente.

Conclusions.

1. On a déterminé à l'aide des mesures microphotométriques des photographies de spectre de bandes continues de la luminescence retardée de la vapeur de mercure, l'extinction graduelle pour $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ et 4850 \AA correspondant aux maximum de l'intensité de ces bandes.
2. L'extinction pour ces longueurs d'onde est exponentielle.
3. Les régions de maximum d'intensité de ces deux bandes s'éteignent avec la même vitesse.
4. Ces résultats ne confirment pas les observations de M. Houtermans.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 mars 1927.

W lutym r. b. ukazała się praca F. G. Houtermansa²⁾ o fluorescencji pasmowej pary rtęci. Autor posługiwał się rurką kwarcową zamkniętą w sobie, w której wytwarzał strumień pary stale destylującej rtęci. Parę tę w ruchu pobudzano do świecenia bądź przez naświetlanie światłem chłodzonej lampy rtęciowej, bądź też za pomocą wyładowań z elektrodami zewnętrznymi.

Para, pobudzona na pewnym poziomie, była porywana ku górze i w drodze świeciła czas jakiś, tak, iż świecenie dostrzegano jeszcze na dość znacznej odległości od poziomu wzbudzenia.

Autor zajmuje się występującem przy obu wyżej wymienionych sposobach wzbudzenia ciąglem widmem pary rtęci, które przedstawia się w postaci silnie rozmytych pasm, nie wykazujących żadnych nieciągłości. Widmo świecącej pary fotografowano raz na poziomie pobudzenia, a następnie o kilka centymetrów powyżej tego poziomu.

Porównywając te fotografie, autor dostrzega, iż pasmo, którego największe natężenie znajduje się w okolicy $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ jest stosunkowo silniej osłabione, niż pasmo, którego maximum jest umiejscowione w pobliżu $\lambda = 3300 \text{ \AA}$; podobne różnice występują jakoby pomiędzy pasmem w pobliżu $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, a brzegiem pasma około $\lambda = 2650 \text{ \AA}$.

¹⁾ S. Pięńkowski, l. c.

²⁾ F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. 41, 140 (1927).

Na podstawie tych obserwacji autor dochodzi do wniosku, iż prędkość zaniku wyżej wymienionych części widma jest różna, a więc i różne stany wzbudzenia są za nie odpowiedzialne. Rozwijając myśl tę dalej, zakłada, że pasmo zielono-niebieskie $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ jest zespolone z pasmem, znajdującym się w pobliżu $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ i tej grupie przypisuje jeden wspólny nośnik, natomiast inny byłby nośnik pasm $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ oraz $\lambda = 2650 \text{ \AA}$ które to pasma również uważa za zespolone. Wszystkie te wnioski autor opiera na fakcie, iż pasmo w pobliżu $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ gaśnie prędzej, niż pasmo w pobliżu $\lambda = 3300 \text{ \AA}$. Fakt ten jednak nie może być przyjęty bez zastrzeżeń ze względu na stosowaną przez H o u t e r m a n s a metodę, która budzi pewne wątpliwości.

Ponieważ warunkami wzbudzenia fluorescencji nie mogą się tutaj bliżej zajmować, wspomnę tylko, iż zwraca uwagę występowanie znacznej ilości światła rozproszonego.

Pobudzenie świecenia zapomocą wyładowań z elektrodami zewnętrznymi i zastosowanie prądów przemiennych nie wydaje się odpowiednie do badania zaniku świecenia opóźnionego; istotnie przy zastosowaniu tego sposobu wzbudzenia mamy do czynienia z polami o natężeniach, zmieniających się w szerokich granicach; pola te rozciągają się na znaczne a bliżej nieokreślone odległości od pierścieni, służących za elektrody; nie ulega zatem wątpliwości, iż para jest pobudzona do świecenia również i poza obszarem, zawartym pomiędzy elektrodami. W przypadku tym więc świecenie, które autor dostrzega powyżej elektrod, może być tylko częściowo świeceniem opóźnionem.

Pozatem ocena prędkości zaniku z subiektywnego porównania przezroczystości klisz nie jest dostatecznie pewna. Istotnie o natężeniu I światła, które działało na kliszę, możemy wnioskować z wielkości zaczernienia Z , które jest związane z natężeniem I prawem S c h w a r z s c h i l d a :

$$Z = \log \frac{I \gamma I^{\gamma}}{A}$$

Wartość występującej w tym wzorze stałej γ jest w pierwszej linii zależna od długości fali światła działającego na kliszę, na co autor, zdaje się, nie zwrócił dostatecznej uwagi.

W Zakładzie Fizyki Dośw. U. W. w celu badania gaśnięcia oraz wyznaczenia czasu trwania świecenia opóźnionego poszczególnych prążków widma rtęci, posługiwano się od kilku lat urządzeniem ¹⁾, ²⁾, podobnym do opisanego przez F. G. H o u t e r m a n s a. Stosowano jednak elektrody.

¹⁾ S. Pieńkowski, Sprawozd. i Prace P. T. F. Zeszyt IV, 7 (1925);
Bulletin de l'Acad. Pol. (A), 351 (1924).

²⁾ Marja Asterblumówna, w tym zeszycie, oraz ZS. f. Phys. 41, 204 (1927).

wewnętrzne, zasilane prądem baterji akumulatorów, zapewniającej stałość napięcia. Takie urządzenie wyznacza wyraźnie granice miejsca wyładowań, pozatem zastosowanie prądu stałego pozwala na dokładniejsze określenie warunków świecenia oraz wpływa na znacznie równiejszy przebieg wyładowań. Rtęć ogrzewano nie palnikiem gazowym, lecz przy pomocy piecyka elektrycznego, co zapewnia stałość prędkości parowania, a więc i stałość prędkości przepływu pary wzbudzonej. Piecyk ten zasilano również prądem stałym celem uniknięcia wpływu dodatkowych pól na pobudzoną parę.

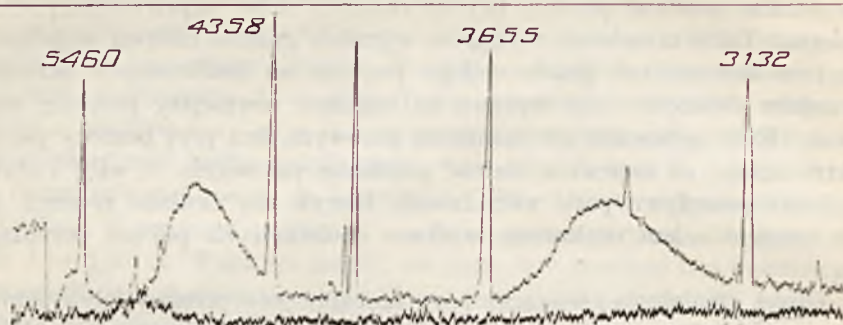
Obraz strumienia świecącej pary rzucano przy pomocy silnie zmniejszającego układu optycznego na szczelinę spektrografu kwarcowego. W ten sposób otrzymano na jednej fotografii przebieg gaśnięcia świecenia pobudzonego uprzednio między elektrodami. Fotografje obejmowały widmo kilkunasto-centymetrowego obszaru strumienia świecącej pary; wykazują one zupełnie wyraźnie stopniowe gaśnięcie nie tylko prążków, lecz i pasm widma ciągłego.

Celem zbadania przebiegu zmian natężenia świecenia pobudzonej pary w miarę oddalania się jej od miejsca wyładowań, na podstawie zaczerpnienia klisz, konieczne jest wyznaczenie wartości współczynnika γ dla odpowiednich długości fal. W tym celu zastosowano metodę znaczków świetlnych. Serja znaczków o znanym stosunku natężeń i jednakowym czasie naświetlania, wykonana na tej samej kliszy, co badane widmo, pozwoliła na dokładne określenie wartości stałej γ dla różnych części widma. Można już więc było na podstawie zaczerpień w odpowiednich miejscach kliszy, sądzić o natężeniu działającego nań światła. Wszystkie pomiary fotometryczne, zarówno znaczków, jak i badanego widma, wykonane były przy pomocy samopiszącego mikrofotometru termoelektrycznego systemu M o l l a. Krzywe, wyrażające zależność między \log natężenia światła, a odległością od katody, wykreślono dla badanych prążków na podstawie pomiarów mikrofotometrycznych, wykonanych na 6-ciu poziomach ¹⁾.

Klisze, przeznaczone do badania gaśnięcia prążków widma rtęci, mniej się nadają do obserwacji pasm, ze względu na znaczne różnice natężeń. Nie można też z nich wyznaczyć gaśnięcia pasm w dziedzinie krótkofalowej, a więc w pobliżu $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ oraz $\lambda = 2650 \text{ \AA}$. W obszarze jednak największych natężeń pasm $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ oraz $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ spadek natężenia bardzo dobrze nadaje się do pomiarów.

Zaczerpnienia obliczono z krzywych przezroczystości klisz danych bezpośrednio przez mikrofotometr samopiszący M o l l a. Rys. 1 przedstawia jedną z takich krzywych.

¹⁾ Bliższe dane, dotyczące metody, szkice aparatu, oraz odbitki z klisz są zamieszczone w mej wyżej cytowanej pracy.



Rys. 1.

Maxima badanych pasm wyznaczono na krzywych, odpowiadających różnym poziomom rury, kierując się nie tylko największym wzniesieniem krzywej, lecz i odległością od sąsiednich prążków widmowych. Postępowanie to miało na celu uniknięcie błędu, który mógłby się wkraść skutkiem tego, że spektrograf daje prążki nieco wygięte. Tak otrzymane wartości zaczerpień pozwoliły przez zastosowanie wzoru Schwarzschilda obliczyć dla obu badanych długości fal natężenia, odpowiadające czterem poziomom strumienia świecącej pary.

Wartości stałej γ dla tych dziedzin widma wyliczono przez interpolację z krzywych, wyznaczających γ dla różnych prążków widma rtęci. A więc dla $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ na podstawie krzywych dla prążków $\lambda = 3131 \text{ \AA}$ oraz $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ zaś dla pasma $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ na podstawie prążków $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ oraz $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.

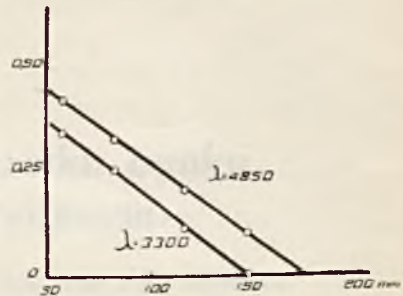
Tablica 1 przedstawia liczby otrzymane:

Tablica 1.

	$\lambda = 3300 \text{ \AA}$	$\lambda = 4850 \text{ \AA}$
	$\gamma = 0,792$	$\gamma = 1,079$
Poziom I	$\left\{ \begin{array}{l} Z \\ \log J \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,364 \\ 0,450 \\ 0,340 \\ 0,420 \end{array} \right.$
Poziom II	$\left\{ \begin{array}{l} Z \\ \log J \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,296 \\ 0,358 \\ 0,250 \\ 0,325 \end{array} \right.$
Poziom III	$\left\{ \begin{array}{l} Z \\ \log J \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,188 \\ 0,226 \\ 0,110 \\ 0,201 \end{array} \right.$
Poziom IV	$\left\{ \begin{array}{l} Z \\ \log J \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,109 \\ 0,116 \\ 0,000 \\ 0,101 \end{array} \right.$

Na podstawie tych liczb wyrażono przy pomocy wykresu (rys. 2) zmiany log natężenia w zależności od odległości od linii wyładowań.

Widzimy, iż dla obu zbadanych pasm są to linie proste, a więc zanik świecenia w czasie odbywa się według prawa wykładniczego, co zgodne jest z obserwacjami prof. S. Pieńkowskiego¹⁾. Następnie widzimy, iż linie te są równoległe, a więc dowodzą one, iż prędkość zaniku obszaru największego natężenia obydwu pasm jest jednakowa.



Rys. 2.

Zauważona zatem przez Houtermansa różnica w gaśnięciu poszczególnych pasm jest tylko pozorna.

Z posiadanego przez nas materiału nie możemy niestety nic powiedzieć o przebiegu gaśnięcia pasm w dziedzinie dalszego nadfioletu. Ale otrzymane wykresy dla pasm tła ciągłego w pobliżu $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ oraz 4850 \AA dowodzą, iż czas trwania ich nośników jest jednakowy. Na razie zatem nie mamy danych, uprawniających do przypuszczenia istnienia różnych grup widma, posiadających nośniki o różnym czasie trwania.

Wyniki.

1. Wyznaczono zapomocą pomiarów mikrofotometrycznych fotografii widm pasm ciągłych w świeceniu opóźnionem pary Hg stopniowe gaśnięcie dla $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ i $\lambda = 4850 \text{ \AA}$, odpowiadających największemu natężeniu odpowiednich pasm.
2. Zanik dla tych długości fal jest wykładniczy.
3. Obszary największego natężenia obydwu pasm gasną z jednakową prędkością.
4. Wyniki te nie potwierdzają obserwacji F. G. Houtermansa²⁾.

Na zakończenie pragnę serdecznie podziękować P. Prof. Dr. S. Pieńkowskiemu za inicjatywę i wskazówki łaskawie udzielane mi przy pisaniu tego artykułu.

Zakład Fizyki Dośw. Uniwersytetu Warszawskiego.

Warszawa, w marcu.

Rękopis otrzymany dn. 24 marca 1927.

¹⁾ l. c.

²⁾ Lord Rayleigh (Proc. Roy. Soc. London, (A), 114, 620 (1927) również poddaje w wątpliwość zauważoną przez Houtermansa różnicę w czasie trwania poszczególnych pasm (przypisek w czasie druku).

The following table shows the results of the investigation...



The results of the investigation are shown in the following table...

It is seen from the above that the rate of change of temperature...

The following table shows the results of the investigation...

It is seen from the above that the rate of change of temperature...

The following table shows the results of the investigation...

It is seen from the above that the rate of change of temperature...

The following table shows the results of the investigation...

It is seen from the above that the rate of change of temperature...

The following table shows the results of the investigation...

K. Masłowski i H. Regulski.

O powstawaniu azotku cynku w łuku elektrycznym.

Sur la formation de l'azoture de zinc dans l'arc électrique.

R é s u m é.

Les auteurs ont étudié la réaction chimique qui se produit dans un arc électrique fonctionnant entre des électrodes de zinc dans une atmosphère d'azote à basse pression.

On allumait l'arc au moyen d'un dispositif électromagnétique, permettant de mouvoir dans le vide l'une des électrodes.

La méthode employée pour étudier la vitesse de la réaction consistait à mesurer l'abaissement de la pression partielle de l'azote au moyen du manomètre de Mac-L e o d. Les résultats des observations sont représentés par les courbes de la pression en fonction du temps.

La longueur de l'arc était maintenue constante à la valeur de 8 mm, l'intensité du courant à la valeur d'à peu près 3 amp., pendant que la tension variait avec la pression de l'azote de 25 V jusqu'à 10,5 V.

Les auteurs ont constaté que la disparition de l'azote ne se produit pas à des pressions de 50 cm de Hg, tandis qu'elle est très prononcée au-dessous de 25 mm de Hg. L'azote peut être absorbé jusqu'aux millièmes de mm de Hg. La réaction est évidemment accélérée par une forme de l'arc caractérisée par la tension de 50—100 V et l'intensité de 1,8—1,2 A. Cette forme apparaît spontanément à des pressions basses et se distingue par la couleur rose de l'arc.

La cathode est fortement pulvérisée par l'arc électrique. Le produit de la pulvérisation contient outre le zinc libre de l'azote fixé en forme d'un azoture, dérivé ammoniacal, la formule probable étant Zn_3N_2 . L'analyse a démontré la présence de l'azote en raison de 1,4 %, ce que correspond à 11,0 % de Zn_3N_2 .

On peut admettre que la présence de l'azote à l'état excité et de zinc pulvérisé est indispensable pour que la réaction se produise.

II Institut de Physique de l'École Polytechnique à Léopol.

I. Literatura.

Najstarsza wzmianka o połączeniu cynku z azotem pochodzi od Grove w roku 1841, który rzekomo otrzymał ten związek przy elektrolizie salmiaku z cynkową anodą. Późniejsza praca Pauliego (1) zaprzeczyła tym wynikom: Pauli stwierdził, że mniemany azotek jest czystym cynkiem.

E. Frankland (2) otrzymał cynkamid $ZnNH_2$ z cynk-etylu i amonjaku. Związek ten dawał przy ciemnoczerwonym żarze szary gwałtownie reagujący z wodą proszek, któremu Frankland przypisywał wzór Zn_3N .

Briegleb i Geuther (3) przepuszczali nad opilkami cynkowymi w słabym żarze azot. Cynk pokrywał się nalotem i wykazywał słabą reakcję na amonjak. Analogicznie postępował Warren (4), jednak tworzenia się azotku cynku nie dostrzegł.

A. Rossel (5) ogrzewał mieszaninę węgliku wapnia z cynkiem w powietrzu, przyczem otrzymywał związek cynku z azotem, dający z wodą amonjak.

White i Kirschbaum (6) otrzymywali azotek cynku, działając gazowym amonjakiem na pył cynkowy w 600° . Do identycznych wyników doszli Henderson i Galletly (7).

K. Kaiser (8) próbował nawet oprzeć techniczną produkcję amonjaku na powstawaniu azotku cynku przy przepuszczaniu mieszaniny azotu z wodorem nad tlenkiem cynku w obecności katalizatorów.

C. Matignon (9) stwierdził wyraźne tworzenie się azotku cynku przy przepuszczaniu azotu nad strużynami cynku. Pozatem stwierdził on stałą obecność drobnych ilości związanego azotu w zwykłym cynku handlowym.

W warunkach bardziej zbliżonych do naszych pracowali badacze, posługujący się wyładowaniami elektrycznymi.

L. Arons (10) badał łuk elektryczny, palący się między elektrodami z różnych metali, między innymi z cynku, w atmosferze rozrzedzonego azotu, i stwierdził w niektórych wypadkach, jak dla glinu, magnezu, tworzenie się azotku. Dla cynku zauważył tylko rozpylenie cynku i tworzenie się szarego proszku, który według jego przypuszczeń może być azotkiem.

W analogicznych warunkach pracowali Fischer i Schröter (11) przy ciśnieniu azotu około pół atmosfery i tworzenia się azotku nie zdołali zauważyć. Natomiast wypracowali oni metodę sporządzania azotków metali na innej cokolwiek drodze, mianowicie przez wytwarzanie łuku elektrycznego między elektrodami z metali badanych, zanurzonych w 10% roztworze azotu w ciekłym argonie. W przypadku cynku tworzył się obficie kłaczkowaty związek nietrwały, wybuchający w wyższych temperaturach z rozkładem na cynk i azot.

Strutt (12) zauważył, że gdy azot aktywny, otrzymany jego metodą z pomocą wyładowań elektrycznych, przepuszczamy nad rozgrzanym cynkiem, cynk pokrywa się nalotem, zapewne azotkiem.

Zdolność łączenia się z azotem pod wpływem wyładowań elektrycznych została stwierdzona i na innych metalach tej samej grupy, przede wszystkim na rtęci.

A więc Threlfall (13) zauważył tworzenie się azotku rtęci pod działaniem wyładowań cewki indukcyjnej w azocie, zawierającym pary rtęci. Bardziej szczegółowo badał tę reakcję oraz reakcję z kadmem Strutt w wyżej wspomnianej pracy, przypisując ją azotowi aktywnemu. Fischer i Schröter w pracy cytowanej otrzymali cały szereg azotków, między innymi rtęci i kadmu, przez rozpylanie metali w roztworze azotu w ciekłym argonie.

Prof. Cz. Reczyński (14) badał reakcję łączenia się rtęci z azotem w warunkach analogicznych do tych, w jakich my prowadziliśmy doświadczenia, to jest w łuku elektrycznym w atmosferze azotu przy niskich ciśnieniach, przyczem stwierdził wybitne tworzenie się azotku rtęci.

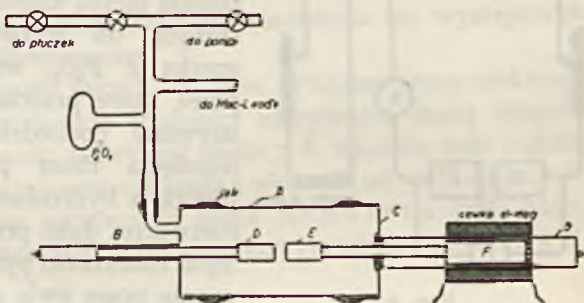
2. Cel pracy.

Praca nasza polegała na zbadaniu reakcji, zachodzącej w łuku o elektrodach cynkowych, palącym się w atmosferze azotu.

3. Aparatura.

Po kilku próbach i ulepszeniach zestawiliśmy aparaturę ostateczną (rys. 1), składającą się z walca szklanego *A*, zamkniętego z obu stron częściami z blachy miedzianej *B* i *C*, złączonymi z walcem szklanym z pomocą laku, pokrytego piceiną. Jedna elektroda *D* była nieruchoma (można było przesuwać ją tylko przy rozłożonej aparaturze w celu zmieniania długości łuku); druga zaś *E* była połączona prętem miedzianym z walcem żelaznym *F*, umieszczonym w rurce *G*. Nazewnątrż tej rurki nałożono cewkę elektromagnetyczną, z pomocą której można było przesuwać walec żelazny wraz z elektrodą celem zapalenia łuku przez zetknięcie elektrod.

Elektrody stanowiły walce z cynku „Merck chem. pur. pro analysi” granulowanego, przetopionego w tygielku porcelanowym i odlanego w rurce



Rys. 1.

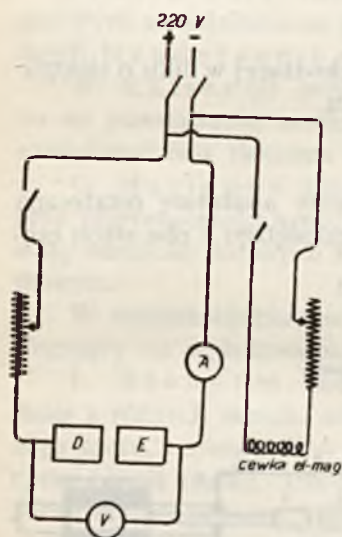
szklanej, przyczem górna część odlewu została odrzucona, a zewnętrzna powierzchnia obtoczona. Cynk ten, badany na obecność azotu przez rozpuszczenie go w rozwodnionym kwasie siarkowym i zadanie roztworu odczynnikiem Nesslera, nie wykazał najmniejszych śladów azotu.

Wymiary elektrod: 2 cm średnicy, około 3—4 cm długości.

Ponieważ warstwa anodowa oraz plamka katodowa, bardzo ruchliwa w niższych ciśnieniach, często przesuwiała się na boczną ściankę elektrody i, powiększając w ten sposób długość łuku, wreszcie go gasiła, owinęliśmy elektrody paroma warstwami cienkiej blaszki mikiowej, która utrzymywała wyładowania na przednich ściankach elektrod. Tak samo dwie płytki mikiowe osłaniały oba mosiężne denka, gdyż bez tego zabezpieczenia zdarzało się, że wyładowanie przerzucało się na mosiądz.

Cały przyrząd był zanurzony w celu utrzymywania stałej temperatury w dużym, wypełnionym wodą, blaszanym prostokątnym naczyniu, opatrzonym dwoma okienkami szklanymi. Jedna z przykryw metalowych, mianowicie z elektrodą nieruchomą, była całkowicie pokryta piceiną celem odizolowania od wody i uniknięcia prądów, idących przez wodę od jednej elektrody do drugiej. Prądów tych starannie unikaliśmy, gdyż powodowały nagryzanie blach mosiężnych i nieszczelności w przyrządzie.

Przyrząd był połączony przy pomocy laku z przewodem rurowym szklanym, złączonym z manometrem Mac-Leo d'a, pozwalającym odczytywać od 25 mm do 0,001 mm Hg, pompą rotacyjną rtęciową Gaede'go, pompą olejną kapslową rotacyjną Gaede'go, służącą do wytwarzania próżni wstępnej, suszką z P_2O_5 , wreszcie szeregiem płuczek, przez które przechodził azot. Azot przez nas używany pochodził z bomby i był w celu usunięcia tlenu przepuszczany przez trzy płuczki z hydrosiarczynem sodu w alkalicznym roztworze, dalej przez dwie płuczki z alkalicznym roztworem pyrogallolu, a wreszcie dla osuszenia przez dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym i suszką z pięciotlenkiem fosforu.



Rys. 2.

Schemat połączeń elektrycznych przedstawia rys. 2. *D* i *E* są to, jak na rys. poprzednim, elektrody cynkowe, między którymi pali się łuk.

4. Przebieg doświadczeń.

Doświadczenie prowadziliśmy w ten sposób, że, po wypompowaniu powietrza z aparatury i kilkakrotnym przepłukaniu jej azotem, napeł-

nialiśmy ją azotem do ciśnienia, przy którym zamierzaliśmy rozpocząć pomiar, kurkiem odłączaliśmy pompę, zapalaliśmy łuk, poczem obserwowaliśmy szybkość reakcji, mierząc spadek ciśnienia azotu manometrem.

Po zapaleniu łuku ścianki przyrządu pokrywają się stopniowo szarym nalotem rozpylonego cynku i azotku cynku. O ile doświadczenie rozpoczęliśmy przy niskich ciśnieniach (parę mm *Hg*), to nalot ten tworzył się w ciągu kilkunastu sekund i pokrywał walec szklany zupełnie nieprzezroczystą, zwierciadlisto lśniącą powłoką ciemno-stalowej barwy. Powłoka ta uniemożliwia obserwowanie łuku i jego badanie widmowe, to też nasze spostrzeżenia mogły być dokonywane tylko w ciągu krótkiego czasu, kiedy łuk był widoczny.

Normalnie łuk był barwy niebieskiej, właściwej dla świecących par cynku. Jedynie na anodzie była mała plamka barwy różowej, charakterystycznej dla azotu. Od czasu do czasu, przy ciśnieniach poniżej 2 mm, zjawiała się inna postać łuku, przy której cała wiązka świecąca miała barwę różową azotu, z wyjątkiem plamki katodowej, która pozostawała niebieską. Ta druga forma odznaczała się spadkiem natężenia prądu, natomiast gwałtownym wzrostem napięcia. Postać ta trwa bardzo krótko, nie dłużej nad dwie minuty, często tylko parę sekund. Uchwycić warunków, w których się zjawia, i spowodować świadomie jej powstania nie zdołaliśmy.

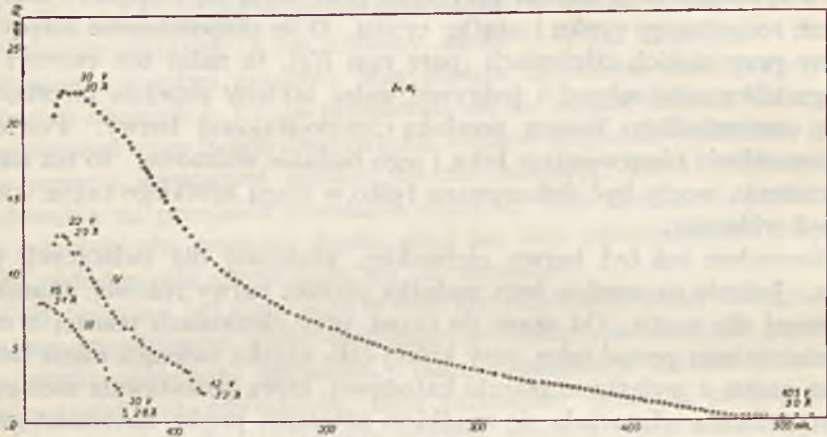
Jeżeli te formy porównamy ze zjawiskami, opisywanymi przez Hagenbacha i Veillona (15), to postać normalną, niebieską, niskowoltową oznaczyć możemy, jako formę 2. Postać różowa, wysokowoltowa, byłaby pośrednią między formą 2, a formą 1, gdyż od typowej według cytowanej pracy formy 1 różni się ona brakiem kożuszka świetlnego, pokrywającego całą powierzchnię anody, natomiast obecnością szerokiej wiązki świetlnej. Postać 3 zapewne w warunkach doświadczenia nie występowała gdyż anoda pozostawała nienaruszona.

Pracowaliśmy przy długości łuku 8—10 mm. Podczas pracy elektroda ujemna spalała się, co powodowało trudności utrzymania stałej długości łuku. Natężenie prądu wynosiło zazwyczaj około 3 *A*, napięcie było zależne od ciśnienia, malało ze zmniejszeniem ciśnienia i wynosiło od 30 *V* do 10,5 *V*. Liczba ta odpowiada liczbie otrzymanej przez Schülera (16), który znalazł najniższy spadek potencjału w łuku cynkowym równy około 10,5 *V*.

5. Rezultaty pomiarów.

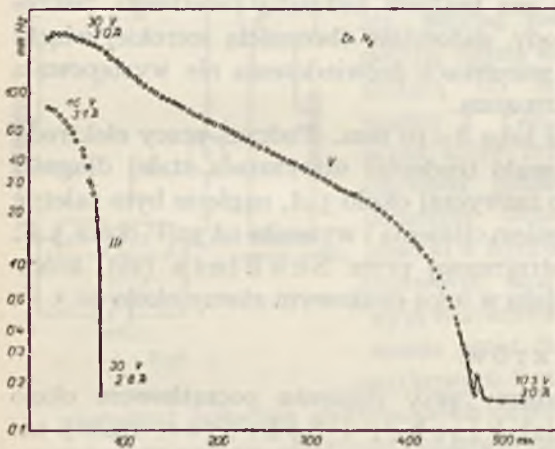
Pierwsze pomiary wykonaliśmy przy ciśnieniu początkowym około 50 cm *Hg*, przyczem podobnie jak Fischer i Schröter, reakcji nie zauważyliśmy. Po zapaleniu łuku dawał się zauważyć pewien wzrost ciśnienia wskutek ogrzania gazu, po zgaszeniu jednak łuku ciśnienie wracało do początkowej wartości. Następne więc pomiary prowadziliśmy przy ciśnieniach o wiele niższych.

Krzywa *V* (rys. 3), na której zaznaczono kółkami co drugą obserwację, została wykonana w przyrządzie świeżo oczyszczonym z azotku, powstałego przy poprzednich pomiarach. Zaczęta przy 20 mm Hg, okazuje w pierwszej



Rys. 3.

chwili wzrost ciśnienia, spowodowany ogrzaniem gazu przez łuk; później jednak można zauważyć zupełnie wyraźny spadek ciśnienia, wskazujący na zachodzenie reakcji, z początku prędszy, później zwalnający, wreszcie ustający całkiem przy około 0,15 mm Hg ciśnienia azotu. Przyczyny tego



Rys. 4.

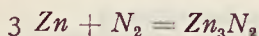
ustania reakcji omówimy później. Krzywa ta przebiega nadzwyczaj równomiernie, niemal bez żadnych odskoków. Jest to spowodowane głównie tem, że podczas całego pomiaru panowała postać niskowoltowa łuku, wskazówka woltmetru była niemal nieruchoma. Inaczej przedstawiają się krzywe *III* i *IV* (rys. 3). Są one bardziej strome i posiadają parę wybitnych skoków, które są spowodowane wystąpieniem chwilowem formy wysokowoltowej łuku.

Wogóle zauważyliśmy i na innych krzywych, że zjawienie się postaci wysokowoltowej powoduje zawsze wzrost szybkości reakcji. Przy tych

i innych pomiarach, z wyjątkiem krzywej *V*, wskazówka woltmetru wciąż się wahała nawet bez przechodzenia łuku w inną formę w obrębie 2–3 woltów, i przy niższych ciśnieniach łuk często gasł, tak, że trzeba było na nowo zapalać. Większa część krzywych kończy się właśnie wskutek niemożności utrzymania łuku w niskim ciśnieniu (zwykle poniżej 0,01 mm Hg) i ustawicznego jego gaśnięcia.

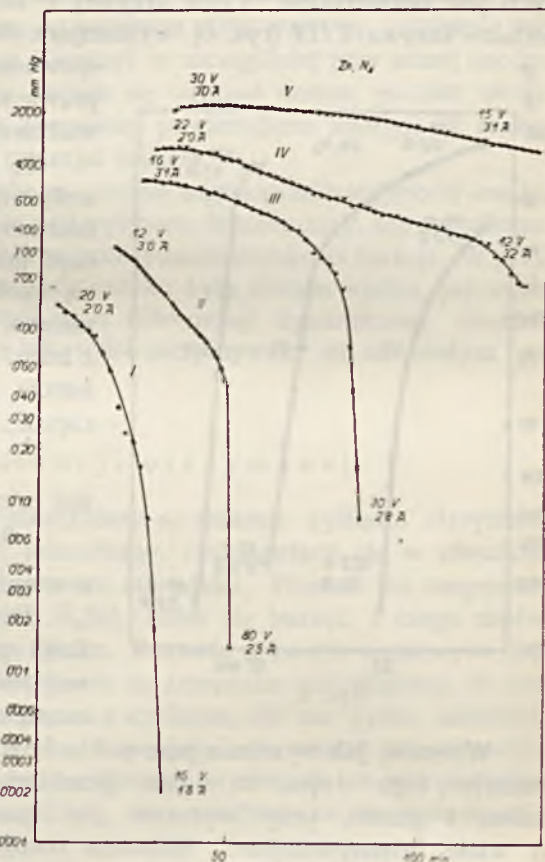
Następne krzywe zostały wykreślone w podziałce logarytmicznej, t. j. na osi rzędnych odcinano logarytmy ciśnienia, podczas gdy czas na osi odciętych odmierzano w zwykły sposób. Obiór tej podziałki tłumaczy się po pierwsze tem, że ułatwia ona badanie krzywych przy niższych ciśnieniach, a po drugie rozważaniami, dotyczącymi szybkości reakcji.

Jeżeli założymy, że związek nasz posiada wzór Zn_3N_2 , co jest bardzo prawdopodobne ze względu na jego własności chemiczne, reakcja jego powstawania da się wyrazić wzorem:



Prężność par cynku jest zależna od temperatury w łuku, która wobec stałego natężenia prądu nie ulega zmianie. O ile więc reakcja przebiega rzeczywiście jednocząsteczkowo, jak wynika z powyższego wzoru, szybkość jej powinna być proporcjonalna do każdego ciśnienia azotu. Czyli krzywa zależności między prężnością a czasem, wykreślona w podziałce logarytmicznej, powinna przedstawiać linię prostą.

Jak wskazuje rys 4, krzywa *V*, (co druga obserwacja zaznaczona) istotnie między 20 mm i 2 mm taka zależność istnieje, przynajmniej w tym przypadku, kiedy nie zjawia się wysokowoltowa postać łuku. W niższych



Rys. 5.

ciśnieniach jednak reakcja przebiega szybciej, niżby wynikało z tej prostej zależności, jednakże również prostoliniowo, jak to szczególnie dobitnie wskazuje krzywa *III* na tym samym rysunku.

Ten wzrost szybkości reakcji możemy w dużej części przypisać zjawianiu się wysokowoltowej formy łuku. Można go zauważyć na krzywej *I*, *II*, *III* (rys. 5). Początek krzywej *V* został na tym rysunku wykreślony dla porównania. Ten sam charakter posiadają krzywe *VI* i *VII* (rys. 6) otrzymane w aparacie, oczyszczonym z azotku. Naogół więc postać krzywych jest odtwarzalna. Prócz krzywej *V* odbiega jeszcze od normalnego kształtu krzywa *VIII* (rys. 6), wykazująca dużo większą szybkość reakcji,

spowodowaną trwaniem przez cały prawie czas pomiaru postaci wysokowoltowej łuku.

Tę właściwość formy wysokowoltowej łuku przyspieszania reakcji możnaby w najgrubszy sposób tłumaczyć jak następuje: reakcja łączenia się cynku z azotem, jako endotermiczna, czerpie potrzebną energię z łuku. Tymczasem moc łuku przy formie niskowoltowej wynosi przeciętnie:

$$11 \text{ V} \times 3 \text{ A} = 33 \text{ W}$$

zaś przy wysokowoltowej:

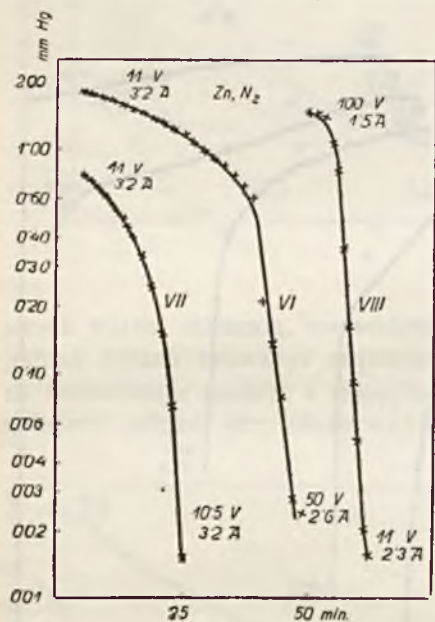
$$80 \text{ V} \times 1,5 \text{ A} = 120 \text{ W}$$

a więc jest bez porównania większa.

Drugą przyczyną większej szybkości reakcji w łuku o barwie różowej jest powstawanie większej ilości cząstek azotu w stanie pobudzonym.

Wreszcie, jak wynika z prac p. Dziedzickiego i p. Pawłowa, reakcje tego typu, co nasza, przebiegają między rozpylonym metalem i gazem, przy wyższym zaś spadku napięcia rozpylanie jest o wiele intensywniejsze. Słabszym rozpylaniem przy wyższych ciśnieniach możnaby też tłumaczyć mniejszą szybkość reakcji w wyższych ciśnieniach.

Drugą, nasuwającą się przy rozpatrywaniu krzywych, kwestją jest ustanie reakcji w przypadku krzywej *V* (rys. 3 i 4), oraz stopniowe zmniejszanie się szybkości reakcji, gdy przechodzimy od krzywej *I* do krzywych *II*, *III*, i *IV*. Te cztery krzywe były wyznaczone bezpośrednio jedna po drugiej, bez oczyszczania przyrządu. Wskutek tego na ściankach przy-



Rys. 6.

rządu i na anodzie zbierało się dużo osadu. Tak samo przy krzywej V , przy której wyjątkowo duża ilość azotu uległa związaniu.

Według badań Däl lenbacha, Gereckiego i Stolla (17) katoda w łuku rozpyła się, przyczem oderwane od katody cząstki ładują się ujemnie, a więc dążą do anody i na niej osiadają. To samo zjawisko zauważyliśmy w naszej pracy: po ukończeniu serji pomiarów rozbieraliśmy aparaturę, przyczem stale stwierdzaliśmy, że katoda była silnie wygryziona, często parę mm krótsza, o powierzchni bardzo charakterystycznie wyglądającej, jakby wytrawionej, czasem katoda była nawet nadtopiona. Natomiast anoda była pokryta grubą na parę mm zbitą warstwą proszku: rozpylonego cynku i azotku cynku. Tworzył on szczególnie przy samej anodzie rodzaj subtelnej blaszki, która dawała się odłupać nożem, poczem ukazywała się czysta, nienaruszona pierwotna powierzchnia anody. W reakcji więc bierze udział wyłącznie materiał katody.

Należy przypuszczać, że gdy na anodzie nagromadziło się więcej azotku, zaczynał on się rozkładać, czy to pod wpływem temperatury, czy też uderzeń elektronów, co powodowało pozorne zmniejszenie szybkości reakcji. W przypadku krzywej V szybkość rozpadu azotku była równie wielka, jak szybkość jego powstawania, zaszedł stan równowagi dynamicznej, ciśnienie poza drobnymi skokami w górę lub w dół utrzymywało się na stałym poziomie.

6. Właściwości substancji otrzymanej.

Po rozebraniu aparatury zbieraliśmy ze ścianek cylindra otrzymany azotek, proszek ciemno-szary, jednorodny, rozkładający się w obecności wilgoci powietrza z wydzielaniem woni amonjaku. Proszek ten rozpuszcza się z łatwością w rozwodnionym H_2SO_4 , silnie się burząc, z czego można wnioskować o obecności wolnego cynku. Roztwór w kwasie siarkowym daje silną reakcję N e s s l e r a. Z tworzenia się amonjaku wnioskujemy, że azot istotnie uległ chemicznemu związaniu z cynkiem, nie zaś tylko adsorbcji, że dalej związek nasz jest pochodną amonjakalną o wzorze prawdopodobnym Zn_3N_2 . Wykluczoną zaś jest możliwość, że związek ten jest pochodną kwasu azotowodorowego, wzoru ZnN_6 , tem bardziej, że nie posiada własności wybuchowych.

W produkcji naszym oznaczyliśmy ilościowo wolny cynk oraz azot. Cynk oznaczyliśmy z ilości wodoru wywiązanego pod działaniem kwasu. Próbkę badanej substancji rozkładaliśmy rozwodnionym kwasem siarkowym, gaz wywiązany zbieraliśmy w azotometrze Schiffa ponad roztworem KOH , przyczem resztki wodoru przepędziliśmy strumieniem CO_2 . Że gaz zebrany był istotnie wodorem, wskazywała jego palność, przyczem palił się charakterystycznym niebieskawym płomieniem.

Azot oznaczyliśmy, zadając roztwór pozostały z poprzedniego oznaczenia ługiem, oddestylowując amonjak do $\frac{1}{20}N$ kwasu i odmiareczkowując nadmiar kwasu $\frac{1}{20}N$ ługiem.

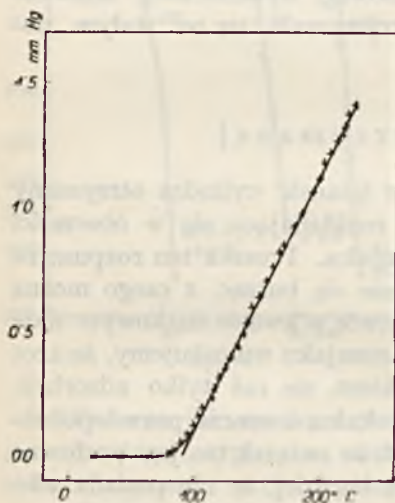
Wyniki ilościowe przedstawiają się następująco: cynku (średnia z dwu oznaczeń) 82,4 %; azotu w pierwszej próbce, ważącej 0,2142 gr — 0,0030 gr, co odpowiada 1,40 %; w drugiej, ważącej 0,1494 gr — 0,0021 gr, t. j. 1,41 %. Obliczając na Zn_3N_2 , otrzymamy 11,0 % Zn_3N_2 .

Zestawiając:

Zn	82,4 %
Zn_3N_2	11,0 %
	93,4 %

Pozostałe 6,6 % jest zapewne tlenkiem cynku, gdyż analiza była dokonana po upływie dłuższego czasu po sporządzeniu proszku, azotek więc mógł ulec rozkładowi pod wpływem wilgoci atmosferycznej z wydzieleniem amonjaku i pozostawieniem ZnO . Z tego powodu nie miało celu oznaczenie cynku całkowitego. Gdyby substancja składała się wyłącznie z cynku wolnego i jego azotku, możnaby się pokusić o określenie wzoru azotku. Przy naszym zanieczyszczonym materiale było to niestety niemożliwe.

Badaliśmy zachowanie się naszej substancji w wyższych temperaturach. W płomieniu palnika spala się ona bez wybuchu, pozostawiając biały tlenek cynku. Poza to ogrzewaliśmy ją w próżni w rurce, wykonanej ze szkła jenajskiego i lakiem przymocowanej do rurociągu szklanego, jak na rys. 1, na miejscu lampy. Ogrzewanie odbywało się w kąpieli wodnej, w wyższych temperaturach parafinowej, w jeszcze wyższych w stopionej mieszaninie eutektycznej saletry sodowej i potasowej, topiącej się około 220° C.



Rys. 7.

Pierwszą próbkę ogrzewaliśmy tak, by o ile możności równym przyrostom czasu odpowiadały równe przyrosty temperatur. Mierzyliśmy wzrost ciśnienia manometrem Mac-Leoda, poczem wykresiliśmy krzywą, odmierzając na osi odciętych temperaturę, zaś na osi rzędnych ciśnienie. Otrzymaliśmy w obrębie od około 90° do 226° C linię prostą (rys. 7). Rozkład rozpoczynał się około 80° C, i powyżej tej temperatury nie dawał się zauważyć żaden punkt charakterystyczny. Powtórne ogrzewanie w tym

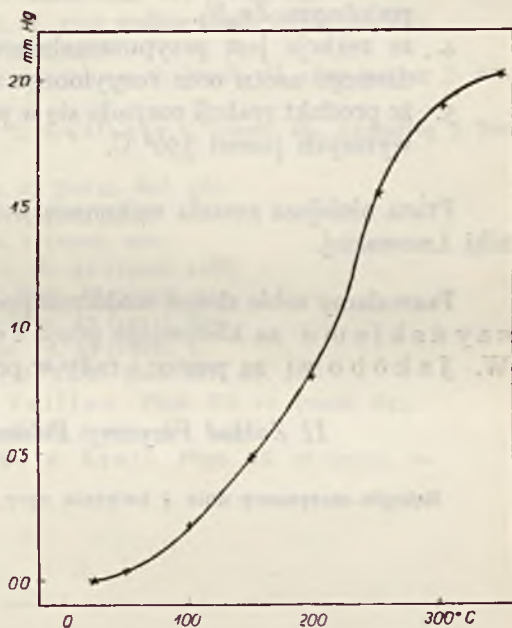
samym obrębie temperatur po odpompowaniu wydzielonego poprzednio gazu dało jedynie znikomąwyżkę ciśnienia.

Drugą próbkę ogrzewaliśmy w ten sposób, że szybko podnosiliśmy temperaturę do 50°C , poczem utrzymywaliśmy ją na tym poziomie tak długo, aż ciśnienie nie przestało się podnosić; następnie powtarzaliśmy to samo przy 100° , 150°C i t. d. aż do 350°C . W ten sposób można było wyeliminować czas z rozważań. Maksymalne ciśnienia osiągnięte wykreślaliśmy, jako funkcję temperatury (rys. 8). Widzimy, że między 200° a 250°C reakcja rozpadu ulega silnemu przyspieszeniu, zaś przy 350°C niemal ustaje, co jest spowodowane rozłożeniem się całej ilości azotku. Jednocześnie górna część rurki, która wystawała z kąpeli saletrzanej, pokrywała się warstwą metalicznego cynku.

W celu zbadania zachowania się związku w tych temperaturach, ogrzaliśmy nową próbkę do 350°C , wypompowaliśmy gaz wydzielony, ogrzaliśmy ponownie do 370°C , przyczem wydzielili się tylko znikome ilości gazu, znów wypompowaliśmy, ogrzaliśmy do 400°C , znowu stwierdziliśmy wydzielanie się drobnych ilości gazu, poczem utrzymywaliśmy temperaturę 400°C , aż do odsublumowania całej ilości cynku. Pozostała

drobna ilość jasno-szarej, lekkiej, pulchnej substancji. Rurkę rozcięliśmy, substancja przesublumowana okazała się czystym cynkiem, reakcji Nesslera nie dawała, zaś jasno-szara pozostałość też nie dawała reakcji Nesslera i była zapewne tlenkiem cynku, zanieczyszczonym resztkami cynku wolnego. Cały więc azotek uległ rozkładowi w temperaturze poniżej 350°C .

Nietrwałością powstającego azotku cynku w temperaturach wyższych możemy tłumaczyć mniejszą szybkość reakcji w łuku przy wyższych ciśnieniach, wzgl. zupełny brak reakcji. Przy wyższych ciśnieniach średnia temperatura w łuku musiała być dość wysoka, jak zaznaczyliśmy, dochodziła nawet do temperatury topnienia cynku, to jest przekraczała 400°C . W tych warunkach oczywiście związek nie mógł się trwale utworzyć.



Rys. 8.

7. Wyniki pracy.

Reasumując, stwierdziliśmy:

1. że w łuku elektrycznym, palącym się między elektrodami cynkowymi w atmosferze azotu przy ciśnieniu kilkudziesięciu cm *Hg*, zużywanie azotu nie zachodzi,
2. że zużywanie to zachodzi przy ciśnieniach poniżej 25 mm *Hg*,
3. że polega ono nie na adsorbcji, lecz na reakcji chemicznej, prowadzącej do utworzenia pochodnej amonjakalnej o wzorze prawdopodobnym Zn_3N_2 ,
4. że reakcja jest przypuszczalnie uwarunkowana obecnością pobudzonego azotu oraz rozpylonego cynku,
5. że produkt reakcji rozpada się w próżni całkowicie w temperaturach wyższych ponad 350° C.

Praca niniejsza została wykonana w II Zakładzie Fizycznym Politechniki Lwowskiej.

Pozwalamy sobie złożyć serdeczne podziękowania Panu Prof. Cz. R e c z y ń s k i e m u za kierowanie pracą i cenne wskazówki oraz Panu Prof. W. J a k ó b o w i za pomoc i rady w przeprowadzeniu analizy.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dnia 4 kwietnia 1927.

LITERATURA.

1. H. Pauli. ZS. f. Elektrochem. 4 (1898), 137.
2. H. Frankland. J. pr. Ch. 73 (1857), 35.
3. Briegleb & Geuther. Lieb. Ann. 123 (1862), 237.
4. H. N. Warren. J. (1887), II, 2516 według Chem. News. 55, 155.
5. A. Rossel. C. R. 121 (1895), 941.
6. A. H. White & L. Kirschbaum. C. (1906), II, 1677 według J. Am. Ch. S. 28, 1343.
7. G. G. Henderson & J. C. Galletly. C. (1908), II₁, 15 według J. Soc. Chem. Ind. 27, 387.
8. K. Kaiser. ZS. ang. Ch. 27 (1914), Ref. 481.
9. C. Matignon. C. R. 152 (1911), 1309.
10. L. Arons. Ann. d. Phys. 1 (1900), 700.
11. Fischer & Schröter. B. 43 (1910), 1468.
12. R. J. Strutt. Roy. Soc. Proc. 88 (1913), 539.
R. J. Strutt. Roy. Soc. Proc. 85 (1911), 219.
13. R. Threlfall. Phil. Mag. 5, 35 (1893), 1.
14. Cz. Reczyński. Spraw. P. T. F. Zesz. III, str. 18.
15. A. Hagenbach & H. Veillon. Phys. ZS. 11 (1910), 833.
16. H. Schüler. ZS. f. Phys. 14 (1923), 32.
17. Dällenbach, Gerecke & Stoll. Phys. ZS. 26 (1925), 10.

CONTENTS

1. Introduction

2. The History of the University of Chicago

3. The University of Chicago Today

4. The University of Chicago's Future

5. The University of Chicago's Role in Society

6. The University of Chicago's Contribution to Knowledge

7. The University of Chicago's Impact on the World

8. The University of Chicago's Legacy

9. The University of Chicago's Vision

10. The University of Chicago's Promise

Michał Pawłow.

O absorpcji gazów podczas wyładowań elektrycznych.

Praca, zreferowana na III Zjeździe Fizyków Polskich we Lwowie w dniu 27/IX 1926.

Sur l'absorption des gaz pendant les décharges électriques.

Sommaire.

La présente recherche s'est proposée l'étude des conditions de la formation de l'azoture de mercure.

La méthode consistait dans la production d'une décharge électrique entre deux électrodes de fer dans une atmosphère d'azote avec ou sans vapeurs de mercure ou bien entre deux électrodes de mercure.

La pression fut mesurée à l'aide d'un manomètre de Mac - Leod. La pression partielle de l'azote variait de 1,25 mm de Hg jusqu'aux dixièmes de mm de Hg.

Les conditions électriques des expériences étaient les suivantes: la tension allait jusqu'à 1200 volts, l'intensité du courant variait à partir de centièmes d'un milliampère jusqu'au-dessus de 50 milliampères.

L'auteur a constaté que:

1. Pendant les décharges électriques dans la lampe à électrodes de fer dans une atmosphère d'azote à basse pression l'absorption de l'azote se produit, si la différence de potentiel dépasse 600 volts. L'absorption cesse, quand la différence de potentiel baisse au-dessous de 600 volts.
2. L'absorption de l'azote est due à la formation sur les parois de la lampe de l'azoture de fer solide par la réaction du fer pulvérisé de la cathode avec l'azote. Dans la lampe employée la pulvérisation de la cathode ne se produit pas au-dessous de 600 volts.
3. La décharge dans la lampe à électrodes de mercure cause dans les mêmes conditions la formation de l'azoture de mercure.

4. L'azoture de mercure ne se forme pas pendant la décharge électrique dans la lampe à électrodes de fer dans une atmosphère d'azote et de vapeur de mercure, quoique le spectre de la lumière négative indique la présence d'azote et de vapeur de mercure à l'état excité. L'azoture de fer se forme cependant lorsque la différence de potentiel dépasse 600 volts.
5. La formation d'azotures de métaux est possible seulement alors que la cathode en métal, le métal étant celui dont on veut obtenir l'azoture, est pulvérisée. Pour produire dans la lampe employée la pulvérisation de la cathode, il fallait appliquer une différence de potentiel de 600 volts.

II Institut de Physique de l'École Polytechnique à Léopol.

Manuscrit reçu le 4 avril 1927.

Wst ę p. Celem pracy niniejszej jest kwestja zbadania warunków tworzenia się azotku rtęci w łuku rtęciowym. Jak wiadomo, przy wyładowaniach elektrycznych tak samoistnych, jak i niesamoistnych, zachodzi znikanie gazu, zjawisko zwane po angielsku „clean up“. Jakkolwiek materiału doświadczalnego z tej dziedziny jest ogromny, nie można jednak podać zadowalającego wyjaśnienia tego zjawiska jako całości, albowiem na tę całość składa się cały szereg poszczególnych zjawisk. Stąd też rezultaty prac różnych badaczy bywały niejednakowe, zależnie od tego, które z tych zjawisk przeważały. Otóż zanim przejdę do przedstawienia własnej pracy, pragnę podać w krótkości dotychczasowe wyniki badań nad wspomnianem zagadnieniem, ograniczając się do tych tylko, które z moją pracą w ściślejszej pozostają łączności.

Dotychczasowy stan badań nad sorbcją gazów.

§ 1. Pierwszym, który zaobserwował zjawisko absorbcji gazów podczas wyładowań elektrycznych, był P l ü c k e r (1). Spostrzeżenia swoje opisuje on temi słowy: „Pewne gazy (tlen, pary chloru, bromu i jodu) łączą się mniej lub więcej powoli z platyną elektrody ujemnej, a powstałe połączenia osadzają się na otaczających ściankach naczynia. Przytem, jeżeli gazy są czyste, zbliżamy się do absolutnej próżni“. Otóż już w tej pierwszej pracy występuje zależność absorbcji od rozpylania katody, czynnika, który, jak zobaczymy, odgrywać będzie ważną rolę w zjawisku absorbcji.

Kwestją tą zainteresowano się wkrótce bardzo żywo. To też powstało wiele prac, dokonano licznych obserwacji, na podstawie których starano się zjawisko to wytłumaczyć. Po P l ü c k e r z e wymienić trzeba C r o o-

kesa (2), Gassiotta (3), Warburga (4), Wächtera (5), którzy sprawę posunęli naprzód. Oczywiście powstały teorie, które w oparciu o wyniki eksperymentalne starały się absorbcję gazów wytłumaczyć. I tak Newman (6) w pierwszej ze swych prac, stwierdziwszy, że absorbcja wzrasta ze spadkiem ciśnienia, gdy katoda jest stopem metalu Na względnie K (przyczem zmiana kierunku prądu wywołuje zmianę wielkości absorbcji), tłumaczy występujące tu zjawisko zdolnością katody do absorbowania promieni dodatnich.

Zamiast tego zupełnie niewystarczającego wyjaśnienia pojawiły się wkrótce próby, zmierzające do jasnego ujęcia teoretycznego obserwowanych procesów absorbcji gazów. Wyłoniły się przytem trzy poglądy na istotę zjawiska. Gdy jedni uważają absorbcję gazów za zjawisko czysto mechaniczne, inni widzą w niem skutek procesów chemicznych; są wreszcie tacy, którzy w tej kwestji obrali drogę pośrednią.

§ 2. Wszystkich prac z tej dziedziny omawiać tu nie mogę; streszczenie ich znaleźć zresztą można w artykule E. P i e t s c h a w „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, Bd. V z r. 1926, str. 213 oraz w „Grundlagen der Hochvakuumtechnik“ S. D u s h m a n a, gdzie literatura z tego zakresu podana jest szczegółowo i wyczerpująco. Pomijając tedy prace, które dla wyjaśnienia istoty rzeczy mają mniejsze znaczenie, ograniczę się do wzmianki o pracach najważniejszych z uwzględnieniem zwłaszcza ostatnich czasów. Na wyszczególnienie zasługuje najpierw J. L a n g m u i r (7). Jest on zdania, że pochłanianie gazu (azotu) podczas wyładowań przy równoczesnej obecności ogrzanych drucików wolframowych pozwala stwierdzić trzy procesy, mianowicie: głębokie wnikanie cząstek gazu w ścianki naczynia (proces mechaniczny), połączenia chemiczne oraz połączenia elektrochemiczne. Podczas gdy znikanie gazów przy wysokich ciśnieniach jest natury chemicznej oraz elektrochemicznej, przyczem powstaje WN_2 — to przy niskich ciśnieniach (a przy większych różnicach potencjałów) jest ono prawdopodobnie natury czysto mechanicznej, zwanej przez L a n g m u i r a pochłanianiem elektrycznym. W tym ostatnim przypadku gaz (azot), uwięziony w ścianach naczynia, można z powrotem uwolnić, ogrzewając naczynie.

Willows (8) zaobserwował zależność absorbcji gazu od rodzaju użytego szkła. Jego zdaniem absorbcja jest zjawiskiem chemicznego połączenia gazu ze ścianami szklanymi naczynia. Z poglądem tym zgadza się również Hill (9). Podobnie Kaye (10) sądzi, że akcję pobudza być może pewien rodzaj elektrolizy szkła, wywołanej na powierzchni tegoż przez wyładowania elektryczne pod wysokim napięciem.

Na podstawie wyników eksperymentalnych Meya (11), jak również opierając się na własnych pracach, twierdzi Gehlhoff (12), że w omawianych procesach mamy do czynienia z chemicznym połączeniem par metalu

z resztą gazową w stanie aktywnym. O odmianie gazu aktywnego, specjalnie azotu, informują prace *Strutt* (13). Azot, który w zwykłych warunkach jest nieczynny, a tylko niekiedy łączy się z innymi pierwiastkami w warunkach specjalnych (np. w wysokich temperaturach, lub przy wysokim ciśnieniu), zmienia się na wybitnie aktywny, gdy w jego atmosferze nastąpi wyładowanie elektryczne pod nieznacznym ciśnieniem. Wspomniany już wyżej *Newman* (14), tworząc osady różnych metali (*K, Na, Hg, Cd, Sb, Mg, Ca, Zn* i *Sn*) na katodzie, bada absorpcję gazów (N_2 , H_2) podczas wyładowań elektrycznych w rurkach *Geisslera* i na podstawie doświadczeń wnosi, że wspomniane zjawisko pochłaniania polega na reakcji chemicznej pomiędzy parami metalu katody a gazami, które podczas wyładowań elektrycznych stają się aktywnymi. Najmniejsze ciśnienie, przy którym obserwował absorpcję gazu, wahało się pomiędzy 0,1 a 1,0 mm *Hg*. Na jego tłumaczenie nie zgadza się *Goucher* (15), nie widząc u *Newmana* a na wyraźnych dowodów na korzyść chemicznego wyjaśnienia zjawiska. Przeciwnie nawet, opierając się na pracach wykonanych nieco wcześniej w „Research Laboratory of the General Electric Company“, widzi główną przyczynę absorpcji gazów w adhezji do ścian naczynia. Tej adhezji sprzyja bardzo gromadzenie się stałej warstwy innej substancji — taką stałą substancją może być metal pochodzący z katody — ponad gazem, podlegającym adhezji. Jednakże później *Newman* wykazuje (16) przy pomocy analizy chemicznej, że przy pierwiastkach, które osadzają się na katodzie, tworzą się na skutek absorpcji azotki sodu, potasu, magnezu, cyny, jakoteż wodorki sodu, potasu, siarki. *Buchanderse*n (17) otrzymał w swoich doświadczeniach z lampą katodową związek azotu i wodoru i tłumaczy jego powstawanie pobudzeniem cząsteczek azotu.

Z tego, co przytoczono dotychczas, wynikałoby, że absorpcja gazów jest natury chemicznej. Jednakowoż *Soddy* i *Mackenzie* (18) spostrzegli w swych obserwacjach, że znikanie gazów może być również natury nie chemicznej. Znaleźli oni najpierw, że zarówno czysty hel, jakoteż i czysty neon ulegają absorpcji (w naczyniach służących do wyładowań elektrycznych), przyczem elektrody aluminiowe były mocno rozpylone a ścianki szklane nawprost elektrod pokrywały się grubą warstwą metalu drobnitko rozpylonego. Pochłanianie gazu wywoływały, według ich zdania, głównie rozpylone na katodzie cząstki metalu. O mechanicznym procesie absorpcji gazów wnioskuje *Soddy* i *Mackenzie* stąd, iż gaz pochłonięty w opisanym procesie można było przez ogrzanie naczynia otrzymać z powrotem. Zależność absorpcji od stopnia rozpylenia katody stwierdzili także *Hodgson* (19) oraz *Brodetsky* i *Hodgson* (20), spostrzegając pozatem wzrost pochłaniania gazów z wzrastającym spadkiem katodowym. Również *Vegard* (21) potwierdza powyższe obserwacje, dodając jeszcze, że absorpcja gazu dopóty jest mała, dopóki spadek katodowy jest poniżej

pewnej wartości granicznej. Według niego absorbcja ma miejsce na katodzie, a spowodowana jest w jakiś bliżej nieznanym sposobie występującymi szybkimi jonami dodatnimi.

§ 3. Zwróćmy uwagę specjalną na to, że ostatnio wymienieni badacze spostrzegają ścisły związek pomiędzy absorbcją gazów a rozpyleniem katodowym metali. Spostrzeżenie to, przez nich specjalnie nie sprawdzane, ma zasadnicze znaczenie, jak to w odpowiednim miejscu uwydatnię. Dodam tu jeszcze, że kwestję rozpylenia katodowego badali: *Kohlshütter* wspólnie z *Müllerem* (22), *Wächter* (5), *Wiedemann* (23), *Hittorf* (24), *Stark* (25) i wielu innych, z których ostatni jest *Hippel* (26) z r. 1926.

Kohlshütter (26), badając rozpylenie metali *Au*, *Ag*, *Pt*, *Pd*, *Cu*, *Ni*, *Fe*, *Al*, użytych jako katody w atmosferze gazów *Ar*, *N₂*, *H₂*, *He* i *O₂* stwierdza, że rozpylenie jest proporcjonalne tak do natężenia prądu jak i do napięcia i wzrasta ze spadkiem katodowym (przyczem spadek graniczny jest dla różnych metali różny). Otóż przy rozpyleniu katodowym zachodzą według *Kohlshüttera* właśnie połączenia chemiczne, przyczem rodzaj gazu wywiera duży wpływ na proces rozpylenia. Krytyczne rozważania *Starka* (25) nad obserwacjami *Kohlshüttera* doprowadzają go do odmiennego poglądu na kwestję w tym sensie, że rozpylenie polega na mechanicznym oderwaniu cząstek katody, w czem różni się także od *Wächtera*, *Wiedemanna* i *Hittorfa*, którzy uważali ze swej strony rozpylenie jako rodzaj parowania ogrzanego mocno materiału katody. Nakoniec *v. Hippel* (26), rozważając kwestję rozpylenia katodowego, dochodzi do wniosku, popartego doświadczeniami przy stosowaniu różnych metod, że rozpylane cząstki metali są w pierwszej chwili po oderwaniu się od katody nienaładowanymi atomami i to wszystkie lub przynajmniej ogromna ich większość.

Które z powyższej podanych faktów i poglądów i w jakiej mierze potwierdzają się w mojej pracy, pokaże się z jej przebiegu i rezultatów, do których podania obecnie przystępuję.

Metoda pomiarów i zestawienie aparatów.

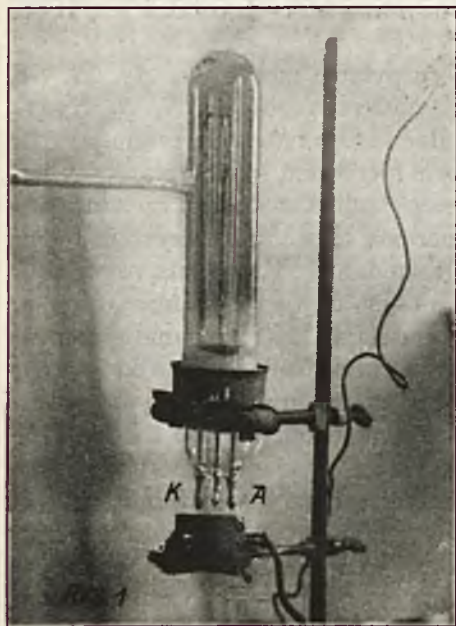
§ 4. Kiedy prof. *Cz. Reczyński* (27), pracując z łukiem rtęciowym otrzymał w nim azotek rtęci, wyłoniła się kwestja zbadania warunków tworzenia się tego połączenia. Jak wiadomo bowiem, łuk elektryczny jest zjawiskiem dosyć złożonym, gdyż zachodzą w niem równocześnie zjawiska termiczne, termojonowe oraz foto-chemiczne.

Zająłem się więc tem zagadnieniem i założywszy, że warunkiem koniecznym tworzenia się azotku rtęci jest działanie jonizacyjne elektronów, przystąpiłem do badań początkowo metodą wyładowań samoistnych w ga-

zach, pozostawiając na czas późniejszy badanie przy pomocy prądów termoelektronowych, gdyż napotkałem tu na pewne trudności natury technicznej.

§ 5. Aparaturę stanowiła lampa katodowa dwuelektrodowa, w której za katodę służył cienki drucik wolframowy, zaś anodą był walec żelazny o średnicy 30 mm (rys. 1).

Lampa ta służyła pierwotnie do badań absorpcji gazów przy prądach termoelektronowych. Do umocowania tak katody jak i anody służył drut żelazny. Na dnie lampy znajdowała się rtęć.



Rys. 1. Lampa katodowa dwuelektrodowa w stanie nieczynnym.

Po wypompowaniu lampy przy pomocy agregatu pomp dyfuzyjnych *Volmera-Langmuira* aż do najwyższej próżni (do t. zw. *Klebevacuum*) oraz po „wychowaniu” tejże, wprowadziłem azot osuszony poprzednio przy pomocy H_2SO_4 i P_2O_5 , a oczyszczony od domieszek tlenu zapomocą mieszaniny ługu (KOH) i alkalicznego roztworu pyrogallolu. Ciśnienie w lampie mierzono zapomocą manometru *Mac-Leoda*. Wyładowania otrzymywałem przy użyciu baterji akumulatorów o napięciu, dochodzącem do 1200 woltów.

§ 6. Ciśnienie azotu w lampie mierzyłem co 5 minut. Okazało się, że ciśnienie to spada z biegiem czasu, azot więc znika. Spadek ciśnienia przedstawiają nam krzywe *I*, *II* i *III* na rys. 2, przy-

czem oś odciętych podaje czas w minutach, zaś oś rzędnych — ciśnienie w mm *Hg*; kółka oznaczają poszczególne odczytania na manometrze.

Z krzywej *I* widzimy, że w ciągu około 4 godzin ciśnienie spadło z 0,5 mm do 0,2 mm *Hg*. Początkowo napięcie na elektrodach wynosiło 790 *V*, a natężenie prądu 6 m *A*; przy końcu zaś doświadczenia 820 *V* i 0,9 m *A*. Następnie zmieniłem kierunek prądu. Napięcie na elektrodach wynosiło wtedy tylko 300 *V*, a natężenie prądu 10 m *A*. (Napięcie zmniejszyło się wskutek tego, że powierzchnia katody była teraz znacznie większa niż poprzednio.). Przebieg doświadczenia ze zmienionymi elektrodami pokazuje górną część krzywej *II* (rys. 2), odpowiadającą jednogodzinnemu przebie-

gowi obserwacji. Z rysunku widać, że w ciągu całej godziny ciśnienie nie zmieniło się. Skoro jednak przywrócono pierwotny kierunek prądu, ciśnienie znów zaczęło spadać; przebieg tegoż wskazuje druga część krzywej II (rys. 2).

Stałość ciśnienia przy odwróconym kierunku prądu tłumaczą niewystarczającym napięciem na lampie, gdyż dla występowania zjawiska absorpcji potrzebna jest, jak to później się potwierdzi, większa różnica potencjałów.

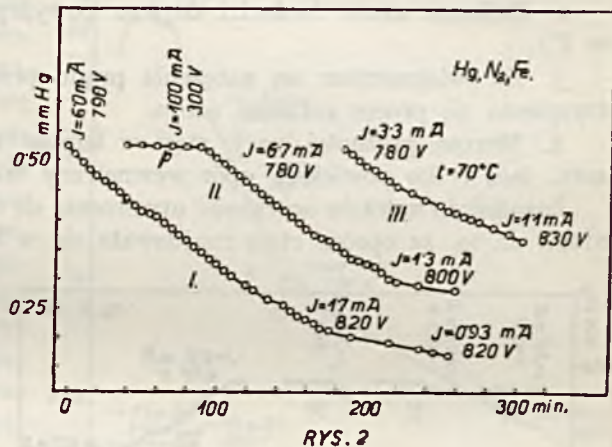
Podczas gdy krzywe I i II (rys. 2) podają przebieg znikania azotu w temperaturze pokojowej (ok. 20°C), to krzywa III na tym samym rysunku przedstawia spadek ciśnienia, gdy cała lampka była ogrzewana za pomocą termostatu, którego temperatura wynosiła $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$.

W samej lampie temperatura była wyższa, około $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$. Prężność pary rtęci w tej temperaturze wynosi $0,3\text{--}0,5\text{ mm Hg}$. Mimo różnic ciśnienia wywołanych zmianą temperatury (dla temperatury pokojowej ciśnienie pary rtęci wynosi 10^{-3} mm Hg), krzywa III nie różni się od poprzednich dwóch krzywych przy tych samych napięciach.

Wskutek wzrostu oporu wewnętrznego w lampie (obecność większej ilości pary Hg) natężenie prądu spadło tym razem do połowy, jak to zaznaczono na rysunku 2.

Na rys. 3 krzywe IV—X okazują znikanie azotu w zakresie ciśnień od $1,0$ do $0,2\text{ mm Hg}$.

Z krzywych IV, V, VI, VII widzimy, że przy różnicach potencjałów 440 V , 480 V i 540 V niema spadku ciśnienia. Dopiero przy napięciu około 600 V daje się zauważyć duży spadek ciśnienia. Krzywa VIII daje obraz znikania azotu przy początkowym ciśnieniu $0,7\text{ mm Hg}$. Krzywa IX przedstawia nam szybsze znikanie azotu. Przyczyna szybszego znikania leży w tym, że od bombardowania jonami dodatnimi zaczęła się mocno żarzyć katoda, wskutek czego prąd się zwiększył. Krzywa X przedstawia analogiczny przebieg znikania azotu przy ciśnieniu początkowym równym $0,54\text{ mm Hg}$.



Jednocześnie ze zmniejszaniem się ciśnienia podczas tych doświadczeń tworzył się na ściankach lampy osad koloru ciemno brązowego, wpadającego w odcień czarny.

Z przedstawionych krzywych i z obserwacji wynika co następuje.

1. Przy samoistnych wyładowaniach elektrycznych w azocie znika tenże z jednoczesnym tworzeniem się na ściankach naczynia osadu o kolorze ciemno-brązowym.

2. Znikanie azotu zachodzi dopiero powyżej pewnego napięcia (ok. 600 V).

3. Ze zwiększeniem się natężenia prądu przy tym samym napięciu, przyspiesza się proces znikania azotu.

4. Wzrost prężności pary rtęci w lampie nie przyspiesza znikania azotu, lecz tylko powiększa opór wewnętrzny lampy.

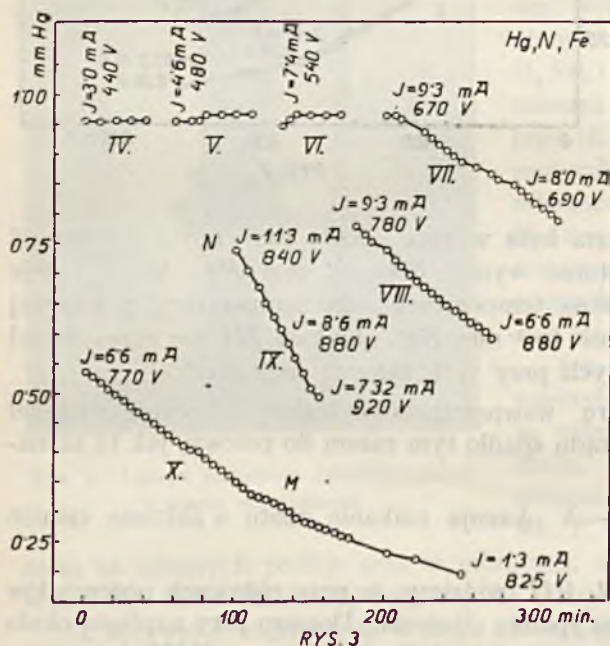
Zasadniczo należało oczekiwać utworzenia się azotku rtęci. Ze względu jednak na to, że oprócz rtęci znajdowało się w lampie katodowej żelazo

oraz wolfram, nie było rzeczą wykluczoną, że wspomniany osad jest właśnie azotkiem żelaza lub wolframu; wreszcie osad mógł powstawać dzięki rozpylaniu katody i mechanicznej absorpcji azotu przez warstwę rozpyloną.

Przeciwko ostatniemu przypuszczeniu przemawiało już to, że przy ogrzewaniu lampy azot nie uwalniał się z osadu. Wobec tego pozostała do rozstrzygnięcia kwestja, który z powyżej wymienionych trzech związków chemicznych rzeczywiście powstał. Otóż analiza

chemiczna osadu w lampie, przeprowadzona przez prof. Dr. W. Jakóba¹⁾, dała następujące wyniki:

1. większa ilość żelaza,
2. dużo chemicznie związanego azotu,



¹⁾ Za co Mu na tem miejscu jeszcze raz dziękuję.

3. nieobecność rtęci,
4. nie znaleziono śladów wolframu.

Tak tedy pomimo obecności rtęci i azotu, które znajdowały się w stanie wzbudzenia, tworzył się w lampie azotek żelaza a nie rtęci. Że azot i para rtęci znajdowały się w stanie wzbudzonym, wskazywały na to widma. A jednak to pobudzenie gazu nie wystarczało do utworzenia się azotku rtęci, ponieważ nie odbywało się jednocześnie rozpylanie katodowe rtęci (Hg nie było katodą). Natomiast właśnie rozpylanie umocowań żelaznych elektrod dało połączenie żelaza z azotem.

Na podstawie tego wyniku wysnuwam następujący wniosek, dotyczący warunków tworzenia się azotków metali:

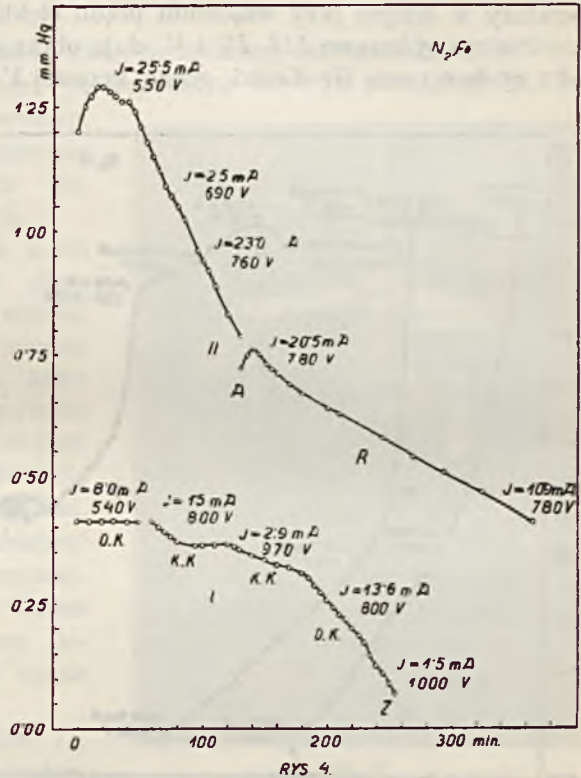
Tworzenie się azotków metali jest możliwe dopiero wówczas, gdy zachodzi rozpylanie katodowe metalu, którego azotek chcemy otrzymać.

§ 7. Należało wynik ten sprawdzić dalszemi doświadczeniami. W tym celu powtórzyłem doświadczenie z lampą poprzednio opisaną, z tą różnicą, że anodą był teraz krótki drut żelazny, a zamiast drucika wolframowego użyłem jako katody również drutu żelaznego. Rtęć została z naczynia usunięta.

Przebieg doświadczenia wskazują krzywe I i II na rys. 4.

Części krzywej I oznaczone przez K-K odnoszą się do doświadczeń z krótką katodą, części zaś oznaczone przez D-K do przypadku, w którym za katodę służył długi drut. Krzywa II (rys. 4) podaje spadek ciśnienia w zakresie ciśnień od 1,25 do 0,35 mm Hg.

Z przebiegu krzywych (rys. 4) widzimy, iż dla lampy, w której mieliśmy tylko żelazo i azot, z wykluczeniem par rtęci, przebieg ich posiada



RYS. 4.

ten sam charakter, co na rys. 2 i 3, gdzie prężność pary rtęci dochodziła do 0,5 mm Hg.

Widzimy również, że prędkość znikania azotu znacznie zwiększyła się, a to z tego powodu, że zwiększyłem natężenie prądu. Wzrost ciśnienia na początku krzywej *II* (rys. 4) jest spowodowany podniesieniem się temperatury w lampie przy włączeniu prądu elektrycznego.

Na rys. 5 krzywe *III*, *IV* i *V* dają obraz spadku ciśnienia w zakresie od 1,25 do 0,1 mm Hg. Części górne krzywej *V* pokazują, jak poprzednio,

że przy niższych potencjałach reakcja nie zachodzi, zaczyna się zaś dopiero przy napięciu wyższym (około 600 V).

Przy mocnym zwiększeniu natężenia prądu azot znikał bardzo szybko, jak to wskazuje ostatnia część krzywej *V* (rys. 5). Tak samo widać z krzywych *III* i *IV*, że przy większych natężeniach prądu, mianowicie przy 44 i 66 mA, szybkość znikania azotu ogromnie się zwiększyła.

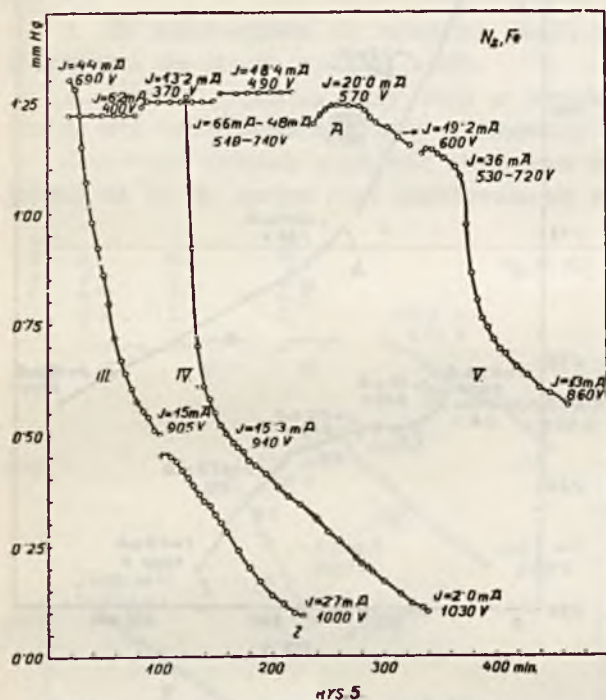
§ 8. Przy tak zmienionych warunkach (tylko żelazo i atmos-

fera azotu) przebieg zjawiska okazał się taki sam, jak poprzednio, co wyraźnie wskazują wykresy. Wypowiedziany powyżej wniosek o warunkach tworzenia się azotków potwierdza się tedy, o ile chodzi o azotek żelaza.

Ślusność jego została wykazana w innym jeszcze wypadku, mianowicie w następnym moim doświadczeniu z azotem i rtęcią.

Do tego doświadczenia używałem lampy, w której elektrody były rtęciowe (rys. 6).

W lampie tej nie było zatem innych ciał oprócz azotu i rtęci. I tu tak samo jak w lampie poprzedniej zachodziło znikanie azotu z jednoczesnym tworzeniem się azotku rtęci.



Przebieg znikania azotu w zależności od czasu wskazują krzywe *I—IV* na rys. 7.

Krzywa *I* przedstawia spadek ciśnienia od 0,25 do 0,05 mm Hg. Dane elektryczne początkowe: 830 V i 2,7 mA; końcowe 840 V i 0,01 mA. Krzywe *II*, *III* i *IV* podają odpowiednio przebieg spadku ciśnień, dochodzących do 1,0 mm Hg.

Porównywując te krzywe ze sobą, dochodzimy do wniosku, że im wyższe jest ciśnienie azotu, tem prędzej znika tenże w początkowym stadium doświadczenia; po pewnym jednak czasie prędkość znikania azotu znacznie zmniejsza się, a nawet ustaje ono całkiem.

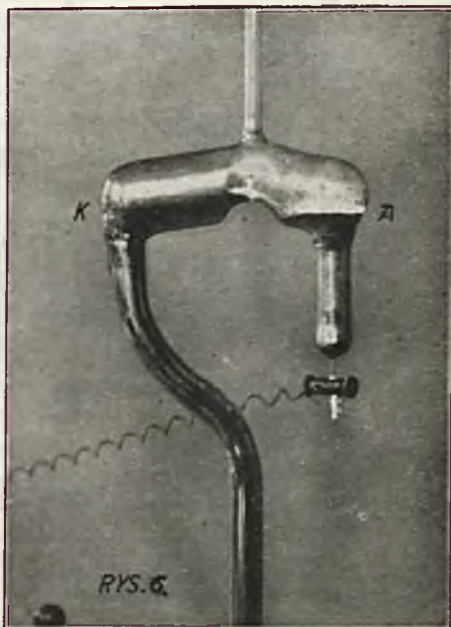
To ustawianie znikania azotu tłumacę tem, że przy dłuższym paleniu się lampy wytwarzają się na skutek ogrzewania znaczne ilości pary rtęci, które przeszkadzają dalszemu rozpyłaniu katodowemu; bez tego ostatniego nie może się odbywać powstawanie azotku, a ciśnienie przestaje spadać. W takim razie należało oczekiwać wznowienia reakcji przy zmniejszeniu ilości pary rtęci. Celem sprawdzenia tego przerywałem doświadczenie i po pewnym czasie znowu je wznowiałem.

Jak widać z krzywych *II*, *III* i *IV* (rys. 7), otrzymałem całkowite potwierdzenie tego tłumaczenia. Istotnie, na krzywej *II* spostrzegamy wznowienie reakcji po 25-ciominutowej przerwie i jeszcze większą prędkość znikania azotu po przerwie 75-ciominutowej. To samo dają nam krzywe *III* i *IV*. W części *R* krzywej *IV* uwydatnia się rozkład azotku rtęci, wskutek czego ciśnienie wzrosło.

Do wniosków, wysnutych z poprzednich doświadczeń, z żelazem łączy się teraz jeszcze jeden, mianowicie:

Do wywołania reakcji chemicznej metal musi istnieć w fazie stałej lub ciekłej, a nie w gazowej.

Słuszność tego wniosku potwierdzają następujące fakty. 1. K. Bonhoeffer (28) stwierdził, że wodorek rtęci nie powstaje w parze rtęci, ale potrzebna jest do tego ciekła powierzchnia rtęci. 2. Również J a n i t z k i



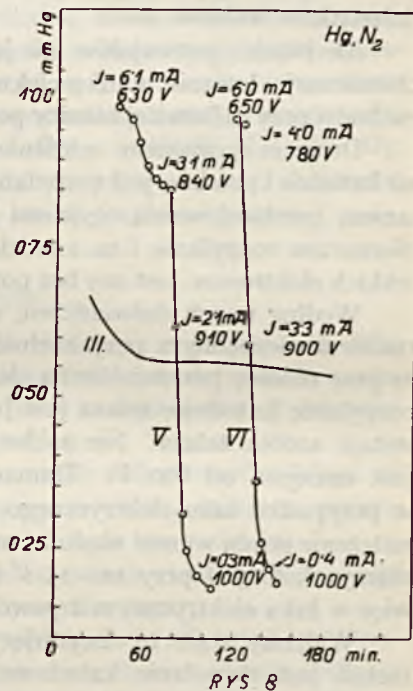
rys. 6

byłoby wystarczającym dla wyjaśnienia sorbcji gazów przy wyładowaniach elektrycznych. Wyniki moich doświadczeń stwierdzają, że stan wzbudzenia gazu nie wystarcza, aby odbyła się reakcja chemiczna. Już B o n h o e f f e r (28) stwierdza, że wodór aktywny nie łączy się bezpośrednio z parą rtęci, lecz że do wystąpienia reakcji niezbędna jest obecność rtęci ciekłej. Również prof. C z. R e c z y ń s k i otrzymuje w łuku rtęciowym azotek rtęci tylko wtedy, gdy odległość między elektrodami wynosi przynajmniej 3 cm. Powiększenie tej odległości do 6—18 cm nie zwiększa prędkości reakcji; przy odległości poniżej 3 mm reakcja już wcale nie zachodzi. D z i e d z i c k i, badając w łuku rtęciowym powstawanie wodorku rtęci, stwierdził, że reakcja nie zachodzi przy odległości 1 cm między elektrodami; przy 3 cm zachodzi powoli; prędkość zwiększa się stopniowo, gdy odległość wzrasta do 6 cm, natomiast zwiększenie odległości od 6 do 13 cm prawie wcale nie powoduje wzmożenia się prędkości reakcji.

Wymienione fakty wskazują na to, że zorza dodatnia nie jest miejscem odbywania się reakcji chemicznej, mimo, że tam znajdują się cząsteczki wzbudzone.

F i s c h e r i S c h r ö t t e r (30), badając łuk elektryczny między elektrodami cynkowymi w atmosferze azotu przy ciśnieniu pół atmosfery, nie otrzymali azotku cynku. M a s ł o w s k i i R e g u l s k i¹⁾ potwierdzili negatywne wyniki F i s c h e r a i S c h r ö t t e r a przy wysokich ciśnieniach, natomiast udało się im otrzymać azotek cynku w łuku między elektrodami cynkowymi w atmosferze azotu przy ciśnieniach poniżej 20 mm Hg.

W moich doświadczeniach stwierdziłem, że przy różnicy potencjałów 300 V i przy natężeniu prądu około 10 mA, gdy wyładowanie odbywało się w mieszaninie pary rtęci i azotu między elektrodami żelaznymi, widmo zaś poświaty okazywało linje rtęci i pasma azotu, sorbcja azotu zupełnie nie zachodziła. Nie łączył się azot z parą rtęci nawet wtedy, gdy różnica potencjałów dochodziła do 1200 V. Natomiast przy różnicy potencjałów powyżej 600 V tworzył się azotek żelaza.



¹⁾ Zeszyt niniejszy, str. 87.

Reakcja zachodzi również, gdy wyładowanie odbywa się bezpośrednio między elektrodami rtęciowymi. Tworzący się wówczas azotek rtęci osiada na ściankach lampy w pobliżu katody. Na częściach lampy, odpowiadających zorzy dodatniej, osad nie powstaje.

A więc zjawiska k a t o d o w e są temi, które sprzyjają reakcji. W pobliżu katody mamy różnice potencjałów, wyrażające się w setkach woltów, podczas gdy w pobliżu anody istnieją różnice potencjałów zaledwie kilku dziesiątków woltów.

Ale różnica potencjałów nie jest decydująca przy powstawaniu reakcji chemicznej. Istotnie w łuku elektrycznym rtęciowym i cynkowym reakcja zachodzi przy całkowitej różnicy potencjałów około 12 V między elektrodami.

Drugim zjawiskiem, odróżniającym warunki wyładowań elektrycznych na katodzie i anodzie, jest rozpylanie materiału katody, zachodzące pod działaniem bombardowania ciężkimi jonami dodatnimi. Wprawdzie zachodzi nieznaczne rozpylanie i na anodzie, ale, będąc wywołane bombardowaniem lekkich elektronów, jest ono bez porównania słabsze, niż rozpylanie katodowe.

Według moich doświadczeń, zjawisko rozpylania katodowego jest warunkiem niezbędnym przy zachodzeniu reakcji chemicznej. Stwierdziłem, że przy różnicy potencjałów na elektrodach żelaznych powyżej 600 V, kiedy rozpylanie katodowe żelaza jest już znaczne, zachodzi sorbcja azotu i powstaje azotek żelaza. Nie zachodzi ona jednak, gdy różnica potencjałów jest mniejsza od 600 V. Tłumaczenie to nie jest sprzeczne z wynikami w przypadku łuku elektrycznego, ponieważ, gdy w moich doświadczeniach natężenie prądu wynosi około 10 mA przy 600 V (6 W), w łuku elektrycznym mamy około 5 A przy 12–15 V (60–75 W). Rozpylanie katody zachodzi więc w łuku elektrycznym z powodu wysokiej temperatury katody.

Widzimy stąd, że decydującym czynnikiem w powstawaniu azotków metali jest rozpylanie katodowe, występujące bądź na skutek wielkich różnic potencjałów, bądź też w wysokich temperaturach przy niewielkich różnicach potencjałów. Daleko mniejsza ilość energii, zużywanej przy wyładowaniach elektrycznych samoistnych w porównaniu z ilością energii w łuku elektrycznym, powoduje również daleko powolniejsze znikanie azotu. W podobny sposób dają się wytłumaczyć ujemne wyniki F i s c h e r a i S c h r ö t t e r a jak również M a s ł o w s k i e g o i R e g u l s k i e g o, którzy nie otrzymali reakcji chemicznej w łuku przy wysokich ciśnieniach azotu wskutek tego, że obecność tej atmosfery uniemożliwiała rozpylanie metalu.

Omówione wyniki prowadzą nas do wniosku, że rozpylanie katodowe jest koniecznym warunkiem wywołania wyżej wymienionych reakcyj chemicznych.

Powstaje pytanie, czy jest ono również warunkiem wystarczającym, to jest, czy rozpylony w atmosferze azotu normalnego metal spowoduje

tworzenie się azotku, czy może dla tworzenia się tegoż są jeszcze niezbędne, oprócz rozpylonego metalu, wzbudzone cząsteczki azotu.

Dla rozstrzygnięcia tego pytania nie mamy obecnie wystarczających danych doświadczalnych. Doświadczenie *Buch-Andersena* przemawia za tem, że wzbudzone cząsteczki posiadają większą zdolność do reagowania chemicznego. Ale obecność rozżarzonego drucika w jego doświadczeniu wprowadza czynnik termochemiczny, który komplikuje warunki doświadczenia. Podobna komplikacja zachodzić może w doświadczeniach *Campbella* i jego szkoły (31). Również i w niektórych innych badaniach nad sorbcją gazów zachodzi możliwość wytłumaczenia powstawania reakcji chemicznej nie przez czynniki elektryczne, lecz raczej przez czynniki termiczne. Taka możliwość zachodzi przy badaniu metali *K*, *Na*, *Al*, *Mg*, które i w warunkach normalnych z łatwością wstępują w reakcję chemiczną z gazami, tworząc przy tem ciała stałe o małej prężności pary.

STRESZCZENIE.

1. Przy wyładowaniach elektrycznych w lampie o elektrodach żelaznych w atmosferze azotu przy małych ciśnieniach zachodzi sorbcja azotu, o ile różnica potencjałów przekracza 600 *V*. Przy mniejszej różnicy potencjałów sorbcja nie zachodzi.

2. Przyczyną sorbcji azotu jest tworzenie się stałego azotku żelaza na ściankach lampy przez połączenie rozpylonego z katody żelaza z azotem. Poniżej 600 *V* rozpylanie katody w badanej lampie nie zachodzi.

3. Przy wyładowaniach w lampie o elektrodach rtęciowych zachodzi przy tych samych warunkach tworzenie się azotku rtęci.

4. Przy wyładowaniach w lampie o elektrodach żelaznych w atmosferze pary rtęci i azotu nie tworzy się azotek rtęci, chociaż widmo poświaty ujemnej wskazuje na obecność azotu i rtęci w stanie wzbudzonym. Natomiast tworzy się azotek żelaza o ile różnica potencjałów przekracza 600 *V*.

5. Tworzenie się azotków metali jest możliwem dopiero wówczas, gdy zachodzi rozpylanie katodowe metalu, którego azotek chcemy otrzymać. Do wywołania rozpylania katody potrzeba w badanej lampie różnicy potencjałów około 600 *V*.

Pracę swoją wykonałem w II Zakładzie Fizycznym Politechniki Lwowskiej, którego kierownikowi, P. Prof. *Cz. Reczyńskiemu*, wyrażam jaknajserdeczniejsze podziękowanie za udzielane w toku pracy wskazówki i rady.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 4 kwietnia 1927.

BIBLIOGRAFJA.

1. Plücker, Pogg. Ann. 105, 84, 1858.
2. Crookes, Proc. of Royal Soc. 50, 84, 1891.
3. Cassiot, Report of Brit. Assoc. 161, 38.
4. Warburg, Wied. Ann. 40, 1, 1890.
5. Wächter, Wied. Ann. 17, 903, 1882.
6. Newman, Proc. of the Royal Soc. A, 90, 499, 1914.
7. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 35, 931, 1913.
8. Willows, Phil. Mag. 6, 503, 1901.
9. Hill, Proc. Phys. Soc. London, 25, 35, 1912.
10. Kaye, Dushman, Hochvakuumtechnik, 222, 1926.
11. Mey, Ann. d. Phys, 4, 11, 127, 1903.
12. Gehlhoff, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 13, 271, 1911.
13. Strutt, Proc. Royal. Soc. A, 85, 219, 1911.
14. Newman, Proc. Phys. Soc. London, 32, 190, 1920; 33, 73, 1921; Engineering, Jan. 14, 60, 1921.
15. Goucher, Engineering, Jan. 14, 60, 1921.
17. Buch Andersen, ZS f. Physik, 10, 54, 1922.
16. Newman, Transact. of the Americ. El. Soc. 44, 77, 1923.
18. Soddy and Mackenzie, Proc. Roy. Soc. A, 80, 92, 1908.
19. Hodgson, Phys. ZS. 13, 595, 1912.
20. Brodetsky and Hodgson, Phil. Mag. 31, 478, 1916.
21. Vegard, Ann. d. Phys. 50, 769, 1916.
22. Kohlschütter, ZS. f. Elektrochem. 12, 869, 1906; 14, 417, 437, 681, 1908; 15, 316, 93, 1909.
Kohlschütter und Goldschmidt, ZS. f. Elektrochem. 14, 221, 1908
Kohlschütter, und Müller, ZS. f. Elektrochem. 12, 365, 1906.
23. Wiedemann, Wied. Ann. 20, 795, 1883.
24. Hittorf, Wied. Ann. 21, 126, 1884.
25. Stark, ZS. f. Elektrochem. 15, 509, 1909.
26. Hippell, Ann. d. Phys. 80, 672, 1926.
27. Cz. Reczyński, Sprawozdania i Prace P. T. F. Zesz. III, 18, 1925.
28. Bonhoeffer, ZS. f. Phys. Chemie, 116, 391, 1925.
29. Janitzky und Laue, Ann. d. Phys. 71, 562, 1923.
30. Fischer und Schrötter, B. 43, (1910), 1468.
31. Campbell, Phil. Mag. 40, 585, 1920; 41, 685, 1921; 42, 227, 1921; 43, 914, 1922; 48, 553, 1924.

L. Infeld.

O pomiarach przestrzenno-czasowych w fizyce klasycznej i w teorii względności.

(Część II.)

*Sur la mesure du temps et de l'espace dans la physique classique et dans
la théorie de la relativité (II partie).*

Sommaire.

§ 3.

Dans la première partie du présent mémoire nous avons exposé les lois physiques qui concernent les corps rigides et qui sont suffisantes pour obtenir des équations de transformation, soit dans le domaine de la physique classique, soit dans celui de la théorie de la relativité restreinte. Tandis que les lois qui concernent les corps rigides se rapportent dans la physique classique à un système quelconque, elles ne se rapportent dans la théorie de la relativité qu'à un système d'inertie. Il ne nous reste donc qu'à démontrer que le système donné est un système d'inertie. Une réponse bien connue à cette question a été donnée par Lange. Il affirme que si nous projetons trois points matériels dans trois directions différentes et si ces points se trouvent en mouvement le long d'une droite (barre rigide), le système donné est un système d'inertie. L'expérience de Lange suppose la possibilité de construire un système de barres rigides, tandis que d'après la théorie de la relativité cette construction n'est possible que pour les systèmes d'inertie. Il s'ensuit, que l'expérience de Lange, tout en nous donnant la possibilité de trouver un système d'inertie dans la physique classique, ne nous indique pourtant pas un moyen de trouver ce système dans la théorie de la relativité restreinte. Ce n'est que la théorie de la relativité générale qui aplanit dans une certaine mesure cette difficulté en nous indiquant l'existence de domaines limités du monde, que nous pouvons considérer comme systèmes d'inertie. Chaque système tombant librement peut être limité—suivant le degré de précision des appareils de mesure—de manière que les lois de la théorie de la relativité restreinte se vérifient dans un domaine limité du monde. Si nous admettons que deux barres rigides égales

dans quelque système que ce soit (c'est-à-dire qui coïncident étant en repos dans le système donné) restent toujours égales, nous obtiendrons les postulats, qui nous donnent la possibilité d'effectuer des mesures de la théorie de la relativité générale. Nous imaginons la réalisation de toutes les mesures dans la théorie de la relativité générale dans les systèmes que nous pouvons considérer approximativement comme des systèmes d'inertie et dans lesquels existent par conséquent des appareils de mesure. Se basant sur les mesures des éléments ds^2 faites dans le système d'inertie mentionné ci-dessus pour dix phénomènes ayant lieu dans le voisinage d'un point du monde, et connaissant les coordonnées de ces phénomènes dans un système quelconque, nous pouvons trouver expérimentalement dans le même point du monde dix composantes g_{ik} du champ métrique.

§ 4.

Toutes les conclusions de la théorie de la relativité générale qui peuvent être vérifiées expérimentalement se rapportent aux champs et aux systèmes statiques. Dans le système statique „l'échafaudage“ d'espace d'un système se compose de corps parfaitement rigides; le temps est défini de la manière suivante: Imaginons une horloge située dans un point fixe A de l'espace, d'ailleurs arbitrairement choisi. Supposons que cette horloge envoie à des intervalles réguliers que nous admettons comme unités de temps des signaux lumineux. L'intervalle entre le moment d'arrivée du n -ième signal et le moment d'arrivée du $(n+1)$ -er dans un point quelconque de l'espace B , constitue une unité de temps au même point B .

Le système sphéro-symétrique présente un cas particulier du système statique. Si nous avons un système statique et si nous savons d'autre part que le champ est sphéro-symétrique, nous pouvons subordonner à l'aide des mesures appropriées les coordonnées t, r, ϑ, φ aux points du monde, de manière que la forme métrique du champ sphéro-symétrique s'exprime par

$$ds^2 = \frac{r-u}{r} dt^2 - \frac{r}{r-u} dr^2 - r^2 d\vartheta^2 - r^2 \sin^2 \vartheta dq^2. \quad (6)$$

Vient ensuite l'analyse des fondements sur lesquelles repose la possibilité d'une vérification empirique des conclusions de la théorie de la relativité en ce qui concerne la planète Mercure, la déviation des rayons lumineux dans le champ de gravitation et le déplacement des raies spectrales vers le rouge.

§ 5.

Dans ce chapitre nous établissons les rapports qui existent entre nos raisonnements et ce qui a été établi par d'autres auteurs dans le domaine qui nous intéresse.

Le § 1 est basé sur la généralisation de l'idée d'E d d i n g t o n d'après laquelle les définitions des notions physiques sont contenues implicitement dans l'ensemble des lois physiques.

Dans le § 2 nous avons établi les équations de transformation de la théorie de la relativité restreinte sans avoir recours au postulat de la vitesse constante de la lumière. Il y a une différence fondamentale entre les travaux de Frank et Rothe (qui ont obtenu des équations de transformation de la théorie de la relativité restreinte indépendamment des postulats concernant la lumière) et les raisonnements que nous exposons dans le § 2. Tandis que Frank et Rothe obtiennent les équations de transformation en se basant sur leurs propriétés mathématiques (surtout sur leurs propriétés de former des groupes), nous avons analysé dans le § 2 le système en tant que construction se composant de corps réels dont les propriétés servent à former des équations de transformation.

Enfin nous analysons les critiques de la théorie de la relativité faites par le prof. S. Z a r e m b a. Le raisonnement du prof. Z a r e m b a est basé sur son opinion concernant le sens des définitions de la physique, opinion contraire aux idées d'E d d i n g t o n (justes selon notre avis), que nous citons au début de ce chapitre.

Manuscrit reçu le 23 mai 1927.

W części pierwszej niniejszej pracy¹⁾ zostały podane te prawa doświadczalne, które należy uważać za definicje implicite ciał doskonale sztywnych i zasadniczych przyrządów mierniczych zarówno w fizyce klasycznej, jak i teorii względności szczególnej, oraz te prawa, dotyczące ciał sztywnych, których ważność wystarczy założyć, by wyprowadzić równania transformacyjne [bądź fizyki klasycznej, bądź teorii względności szczególnej].

Przedmiotem części drugiej niniejszej pracy jest analiza pojęcia układu inercyjnego oraz zagadnienie pomiarów przestrzenno-czasowych w teorii względności ogólnej. Wyniki rozważań ogólnych stosujemy do przypadku pola statycznego i kulisto-symetrycznego.

§ 3. O zasadniczych pomiarach w teorii względności ogólnej.

Rozumowania w § 2 wykazują istotną lukę. Nie omawialiśmy bowiem zagadnienia układu, do którego odnoszą się podane tam prawa, dotyczące ciał sztywnych, a prowadzące do równań transformacyjnych. Fizyka klasyczna

¹⁾ Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Tom III, zesz. 1, 1927.

zakłada, że prawa te, prowadzące do jej równań transformacyjnych, odnoszą się do każdego dowolnego układu; prawa geometrii praktycznej są więc spełnione w układzie dowolnym. Natomiast teoria względności szczególna zakłada ważność praw, prowadzących do jej równań transformacyjnych — podobnie jak i innych praw fizyki — tylko w odniesieniu do układów inercyjnych. Ilustruje to wyraźnie klasyczny już przykład wirującej sztywnej tarczy kołistej. Gdy stoimy na gruncie fizyki klasycznej, to odpowiada tej tarczy zawsze w układzie dowolnym koło geometrii Euklidesowej. W przypadku zaś teorii względności szczególnej odpowiedniość ta istnieje tylko w tym układzie inercyjnym, w którym tarcza spoczywa. W związku z tem powstaje zagadnienie wyznaczenia układu inercyjnego za pośrednictwem pomiarów. Zagadnienie to w fizyce klasycznej rozwiązuje Lange¹⁾ w następujący sposób: skoro każdy z trzech punktów materialnych, rzuconych w trzech różnych kierunkach, porusza się wzdłuż prostej (t. zn. sztaby sztywnej), to dany układ jest układem inercyjnym. Ta odpowiedź umożliwia znalezienie układu inercyjnego fizyki klasycznej. Nie wystarcza ona jednak w teorii względności szczególnej. Możliwość stwierdzenia ruchu prostoliniowego — zgodnie z eksperymentem Langego — opiera się na możliwości konstrukcji układu ze sztab sztywnych w sposób poprzednio (w § 1) opisany, a więc na możliwości, zachodzącej właśnie tylko dla układu inercyjnego. Teoria względności szczególna nie zdołała trudności tych rozwiązać; nie możemy (w przeciwieństwie do fizyki klasycznej) wyobrazić sobie pomiarów, które pozwoliłyby nam układ inercyjny zrealizować w dowolnie wielkiej dziedzinie przestrzenno-czasowej.

Na zagadnienie to jednakże rzuca pewne światło teoria względności ogólna. Wskazuje nam ona na istnienie ograniczonych przestrzennie i czasowo dziedzin, które możemy uważać za części układów inercyjnych. Każdy swobodnie spadający układ, nie zawierający ładunków elektrycznych, możemy w zależności od stopnia dokładności pomiarów tak ograniczyć, by w ograniczonej przestrzennie i czasowo dziedzinie były spełnione prawa teorii względności szczególnej. Układ taki będziemy nazywali w dalszym ciągu układem pseudo-inercyjnym. Na istnieniu tych właśnie układów pseudo-inercyjnych opiera się możliwość wykonania pomiarów przestrzenno-czasowych w teorii względności ogólnej. W zadanych prawach i we wskazaniu układu tkwi *implicite* (jak staraliśmy się to wykazać w § 1) definicja doskonałych ciał sztywnych i zasadniczych przyrządów mierniczych. Postulat, wymagający spełnienia praw teorii względności szczególnej, umożliwi nam ograniczenie danej dziedziny w zależności od stopnia dokładności

¹⁾ E. Mach, *Die Mechanik in ihrer Entwicklung; siebente Auflage*, S. 232.

pomiarów. Z powyższego wynika, że wszelkie pomiary mogą być wykonane w teorii względności ogólnej jedynie w układzie pseudo-inercyjnym, że nadto ze względu na ograniczoność układów pseudo-inercyjnych może posługiwać się teoria względności jedynie pojęciem nieskończenie małych sztab sztywnych.

Podporządkujmy w dowolnej dziedzinie punktom świata w sposób jedno-jednoznaczny cztery liczby x_1, x_2, x_3, x_4 , z których pierwsze trzy oznaczają współrzędne przestrzenne, a x_4 współrzędną czasu. Rusztowanie tego układu niekoniecznie musi być skonstruowane z ciał doskonale sztywnych, a zegary, oznaczające czas w tym układzie, nie muszą być zegarami idealnymi. Załóżmy, że w dwóch punktach świata, a mianowicie x_i i $x_i + dx_i$, ($i=1, \dots, 4$) zaszły dwa zjawiska (mogą to być ewentualnie punkty świata, oznaczające początek i koniec jakiegoś zjawiska). Jeżeli wartości dx_1, dx_2, dx_3, dx_4 są dostatecznie małe, to istnieje zawsze taki układ pseudo-inercyjny, że dwa te zjawiska zachodzą we wnętrzu dziedziny przestrzenno-czasowej, ograniczającej dany układ pseudo-inercyjny. Wystarczy w tym celu założyć, aby funkcje, wyrażające przejście od układu dowolnego do układu pseudo-inercyjnego, były jedno-jednoznaczne, posiadały pochodne skończone i ciągłe i aby odpowiedni wyznacznik funkcyjny był różny od zera. Współrzędne tych dwóch punktów świata w układzie pseudo-inercyjnym oznaczamy przez X_i oraz $X_i + dX_i$ ($i=1, \dots, 4$). Wielkość ds^2 formy metrycznej pseudo-euklidesowej

$$ds^2 = -dX_1^2 - dX_2^2 - dX_3^2 + dX_4^2 \quad (1)$$

otrzymujemy za pomocą pomiarów doskonałymi sztywnymi sztabami i zegarami w układzie pseudo-inercyjnym, w którym istnieją te doskonałe przyrządy miernicze. Otrzymana w ten sposób wartość ds^2 jest wynikiem pomiarów, jest niezależna (na podstawie definicji) od wyboru układu dowolnego i jest niezależna (jak wynika z teorii względności szczególnej) od wyboru układu pseudo-inercyjnego (byleby te zjawiska zachodziły we wnętrzu dziedziny ograniczającej ten układ). Jeżeli mamy dziesięć zjawisk, zachodzących w sąsiedztwie punktu świata x_1, x_2, x_3, x_4 , to potrafimy, jak zaznacza Hilbert¹⁾, znaleźć wartość dziesięciu potencjałów grawitacyjnych g_{ik} ($i, k=1, \dots, 4$) w tym punkcie. Wystarczy w tym celu rozwiązać równania

$$ds^{2(1)} = \sum_{ik/1} g_{ik} dx_i^{(1)} dx_k^{(1)}$$

$$ds^{2(2)} = \sum_{ik/1} g_{ik} dx_i^{(2)} dx_k^{(2)}$$

$$-----$$

$$ds^{2(10)} = \sum_{ik/1} g_{ik} dx_i^{(10)} dx_k^{(10)}$$

¹⁾ D. Hilbert, Die Grundlagen d. Physik. Nachrichten d. Gesellschaft d. Wissenschaft. zu Göttingen 1915/17.

względem niewiadomych potencjałów grawitacyjnych g_{ih} . Znając współrzędne punktów świata ($x_i^{(m)}$ oraz $x_i^{(m)} + dx_i^{(m)}$; $i = 1, \dots, 4$; $m = 1, \dots, 10$), w których zjawiska zachodzą, znajdujemy g_{ih} , gdy wyznacznik tych równań jest różny od zera i gdy ich lewe strony są nam dane przez pomiary, wykonane w układach pseudo-inercyjnych. Znalezione w ten sposób wartości g_{ih} charakteryzują nam zarówno metryczne, jak i grawitacyjne własności rozważanej dziedziny.

Aby jednakże móc wykonać pomiary, zmierzające do znalezienia wartości potencjałów grawitacyjnych, musimy wybrać jednostkę długości, podporządkowując liczbę jeden długości pewnej określonej sztaby sztywnej. Tem samym obieramy już jednostkę czasu, mierząc czas (jak w § 1) okresem obiegu światła wzdłuż zamkniętego wieloboku o długości równej jednostce.

Jednakże tutaj wyłania się pewna nowa trudność. W przypadku szczególnej teorii względności, przez podporządkowanie liczby jeden długości jakiegokolwiek sztaby sztywnej, spoczywającej w danym układzie, dokonywamy równocześnie wyboru jednostki długości w dowolnym układzie inercyjnym. Wystarczy w tym celu oprzeć się np. na prawie, że dwie sztaby sztywne, spoczywające w dwóch układach inercyjnych (a więc poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym) i prostopadłe do kierunku ruchu względnego tych układów, posiadają równe długości, gdy nakrywają się w pewnej (dowolnej) chwili. Natomiast w przypadku teorii względności ogólnej przejście z jednego układu pseudo-inercyjnego do innego takiegoż układu może nastąpić naogół jedynie poprzez układ nieinercyjny. Nie znając praw, rządzących ciałami sztywnymi w układach nieinercyjnych, nie możemy rozstrzygnąć, czy dwie sztaby sztywne równe sobie w danym układzie pseudo-inercyjnym będą w nim również równe po przeniesieniu (np. różnymi drogami) do innego układu pseudo-inercyjnego. Dla możliwości więc porównania dwóch sztab w dwóch różnych układach i dla możliwości ustalenia pewnej jednostki długości dla wszystkich układów pseudo-inercyjnych w teorii względności ogólnej wypowiadamy za E i n s t e i n e m prawo doświadczalne: *dwie sztywne sztaby, równe w jakimkolwiek bądź układzie (t. zn. takie, które nakrywają się, gdy spoczywają w danym układzie), pozostają nadal równe*. To prawo doświadczalne umożliwia nam przeniesienie jednostkowej sztaby z jednego układu pseudo-inercyjnego — poprzez dowolny układ nieinercyjny — do drugiego układu pseudo-inercyjnego.

W ten sposób opieramy możliwość pomiarów w teorii względności ogólnej na istnieniu układów pseudo-inercyjnych oraz na wspomnianem prawie E i n s t e i n a, tyczącem dwóch sztab sztywnych. W e y l odrzuca w swej teorii to drugie prawo, zakładając, że po przebyciu pewnego toru zmienia sztaba swą długość w zależności od tego toru. Pomijamy tutaj zagadnienie ciała sztywnego i zasadniczych pomiarów w teorii W e y l a, według której

moglibyśmy zapomocą pomiarów zasadniczych znaleźć nie tylko wartości potencjałów grawitacyjnych w danym punkcie, ale i wielkości, charakteryzujące nam pole elektromagnetyczne. Rozważania te należałoby dla teorii Weyla w jej pierwotnej postaci przeprowadzić odrębnie, odrębnie zaś w interpretacji i uogólnieniu nadanem jej przez Edingtona.

§ 4. O pomiarach w układach statycznych.

Wszystkie próby doświadczalnego sprawdzenia teorii względności ogólnej odnoszą się do przypadku pola statycznego. Rozważania nad zagadnieniem pomiarów w polu statycznym musimy poprzedzić podaniem szeregu definicji.

Pole metryczne jest statyczne, jeżeli istnieje układ przestrzenno-czasowy, dla którego forma metryczna przyjmuje postać

$$ds^2 = f^2 dx_4^2 + \sum_{ik/1}^3 g_{ik} dx_i dx_k = f^2 dx_4^2 - \sum_{ik/1}^3 \gamma_{ik} dx_i dx_k = f^2 dx_4^2 - d\sigma^2, \quad (3)$$

gdzie $\frac{\partial f}{\partial x_4} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_4} = 0$, oraz $\gamma_{ik} = -g_{ik}$; $i, k = 1, 2, 3$; $\sum_{ik/1}^3 \gamma_{ik} dx_i dx_k = d\sigma^2$.

Układ, dla którego forma kwadratowa statycznego pola metrycznego przybiera kształt (3), nazywamy układem statycznym. Układ statyczny pozostaje nadal statycznym przy dowolnych przekształceniach zmiennych x_1, x_2, x_3 , byleby równania przekształcające dla x_1, x_2, x_3 były niezależne od x_4 i byleby współrzędna x_4 nie uległa przekształceniu. Nazwijmy przekształcenie o powyższych własnościach przekształceniem czysto przestrzennym. Układ pozostaje nadto statycznym w przypadku linjowych przekształceń zmiennej x_4 ¹⁾.

Przez długość sztaby sztywnej, spoczywającej w danym układzie statycznym (gdy różnice współrzędnych jej końców są dx_1, dx_2, dx_3), rozumiemy wielkość:

$$d\sigma = \sqrt{\sum_{ik/1}^3 \gamma_{ik} dx_i dx_k}. \quad (4)$$

Przez przekształcenia czysto przestrzenne i linjowe przekształcenia czasowe możemy uzyskać, by forma metryczna posiadała w danym punkcie przestrzennym pola statycznego stale, niezależnie od czasu, formę pseudo-euklidesową:

$$ds^2 = dx_4^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2). \quad (5)$$

Z formy metrycznej (5) wynika, że rusztowanie przestrzenne w tym punkcie jest skonstruowane z ciał doskonale sztywnych, a nadto ds^2 jest

¹⁾ H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. IV wydanie. 1922. str. 218.

niezmienne wobec dowolnych przekształceń czysto przestrzennych. Możemy więc stwierdzić, że długość sztaby sztywnej, spoczywającej w danym punkcie pola statycznego, przyjmuje wartość jednakową dla dowolnego układu statycznego. Z powyższego wynika, że rusztowanie przestrzenne układu statycznego jest skonstruowane z ciał doskonale sztywnych.

Winniśmy odpowiedzieć nadto na pytanie, w jaki sposób oznaczamy czas w układzie statycznym. Opieramy się w tym celu na prawie, że tor przestrzenny promienia świetlnego, emitowanego w pewnym kierunku, jest w układzie statycznym ściśle określony, niezależnie od czasu, a wielkość

$$j = \frac{d\sigma}{dx_1}$$

jest prędkością światła¹⁾ w danym punkcie pola, również od czasu niezależną. Jeżeli więc z punktu przestrzennego A zostaje wysłany w chwili t_1 sygnał świetlny, który mija punkt B w chwili t_2 i jeżeli sygnał świetlny wysłany z A w chwili t'_1 dochodzi do punktu przestrzennego B w chwili t'_2 , to $t'_2 - t'_1 = t_2 - t_1$. Sygnały, wysyłane co jednostkę czasu z punktu A , zostają odbierane w B w okresach również równych jednostce czasu. Z powyższego wynika, że czas oznaczamy w układzie statycznym w sposób następujący. Wyobraźmy sobie w jakimkolwiek stałym, zresztą dowolnym, punkcie przestrzennym A zegar idealny. Niechaj zegar ten wysyła co pewien okres (który przyjmiemy za jednostkę czasu) sygnały świetlne. Okresy, dzielące chwilę dojścia n -tego sygnału od $(n+1)$ -go w dowolnym punkcie przestrzennym B , stanowią jednostkę czasu w tym punkcie B . Tylko w ten sposób oznaczany czas zapomocą jednego zegara spoczywającego w A i wysyłanych stamtąd sygnałów prowadzi do układu statycznego.

Przykładem szczególnym pola statycznego jest pole kulisto-symetryczne. Pole statyczne jest kulisto-symetryczne, jeżeli istnieje taki układ statyczny, dla którego zarówno f , jak i $d\sigma^2$ są niezależne względem przekształceń linjowych ortogonalnych współrzędnych przestrzennych. Jak wynika z podstaw fizycznych teorii względności, możemy otrzymać przy odpowiednim wyborze układu dla pola kulisto-symetrycznego w przestrzeniach wolnych od materii formę metryczną:

$$ds^2 = \frac{r-\alpha}{r} dt^2 - \frac{r}{r-\alpha} dr^2 - r^2 d\vartheta^2 - r^2 \sin^2 \vartheta d\varphi^2. \quad (6)$$

¹⁾ M. v. Laue, *Optische Betrachtungen*. *Physikalische Zeitschrift* 1920. L. Infeld, *Fale świetlne w teorii względności*. *Prace Matematyczno-Fizyczne*, XXVII, 1921.

Pytanie zachodzi, jakie znaczenie mają współrzędne r, ϑ, φ, t w polu kulisto-symetrycznym i jak możemy podporządkować te współrzędne dowolnemu punktowi.

Ponieważ układ o formie metrycznej (6) jest układem statycznym, więc czas oznaczamy w nim jak w układzie statycznym w sposób powyżej określony. Przyrostowi czasu Δt w stałym punkcie przestrzennym odpowiada przyrost „czasu własnego“

$$\Delta s = \sqrt{\frac{r-\alpha}{r}} \Delta t. \quad (7)$$

Ponieważ zarówno Δs jak i Δt są mierzalne, możemy z (7) wyznaczyć r , znając stałą α . Możemy jednakże wyobrazić sobie wyznaczenie współrzędnej r w odmienny sposób. Punkty przestrzenne o równych wartościach r możemy znaleźć z warunku, by w (7) $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ było wielkością stałą. Na otrzymanej w ten sposób powierzchni wyznaczamy ϑ i φ jak na powierzchni kuli geometrii Euklidesowej, gdyż forma metryczna przestrzenna przyjmuje dla r stałego postać

$$d\sigma^2 = r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta d\varphi^2. \quad (8)$$

Znajdując więc zapomocą pomiaru (jak w fizyce klasycznej) obwód koła wielkiego i dzieląc go przez 2π , otrzymujemy r . Oczywiście, że bezpośredni pomiar promienia „kuli” (t. zn. punktów o jednakowym r) dałby nam wartość od r większą.

W ten sposób potrafimy dla pola kulisto-symetrycznego w układzie statycznym skonstruować układ o formie metrycznej (6).

Stwierdzenie znanych faktów doświadczalnych teorii względności ogólnej oparte jest na pomiarach wykonanych w polu statycznym. Omówimy krótko związek tych pomiarów z rozważaniami dotychczasowymi, wymieniając te założenia dodatkowe, na których się opierają te pomiary.

a). Teoria względności ogólna znajduje równania ruchu planety dookoła słońca, zakładając, że tor ten jest linią geodetyczną continuum czterowymiarowego o formie metrycznej (6). Możliwość przyjęcia tego założenia odnośnie do planety Merkurego dyskutuje L a u e¹⁾. W wyniku rachunków znajdujemy, że tor Merkurego obraca się w kierunku obiegu planety o kąt

$$\Delta\pi = \frac{6\pi m}{a(1-e^2)} \quad (9)$$

w czasie jednego obiegu planety. W równaniu (9) jest m masą słońca (obliczoną w odpowiednich jednostkach), wielkości zaś a i e otrzymujemy z wielkości r_1 i r_2 , oznaczających najmniejszą i największą wartość spórzędnej r podczas obiegu, za pośrednictwem równań

$$r_1 = a(1-e), \quad r_2 = a(1+e). \quad (10)$$

¹⁾ M. L a u e, Die Relativitätstheorie, II Bd. S. 222.

Wykonywamy obliczenie $\Delta\pi$ z dostatecznym przybliżeniem, jeżeli podstawiamy do (9) za a połowę osi wielkiej, a za e mimośród teorii klasycznej, zakładającej, że $d\sigma^2$ posiada formę Euklidesową. Wynik, który wyraża (9), jest niezależny od wyboru układu i posiada określony sens w dowolnym układzie statycznym. Wynika to z uwagi następującej. Oznaczmy przez n najmniejszą liczbę całkowitą obiegów planety, po których położenie perihelium zleje się z jednym z położań dawnych. Określona w ten sposób liczba

$$n = \frac{2\pi}{\Delta\pi} = \frac{a(1-e^2)}{3m} \quad (\text{II})$$

jest stosunkiem okresu obrotu toru planety do okresu obiegu samej planety i jest zupełnie niezależna od wyboru układu, byle układ dany był statyczny. Wybór układu o formie metrycznej (6) ułatwił nam rachunki; ich wniosek możemy jednak sprawdzić w dowolnym układzie statycznym. Znając liczbę n , możemy po dokonaniu wyboru jednostki czasu (która jest w układzie statycznym dowolna) i po wyrażeniu w tej jednostce okresu obiegu planety dookoła słońca, znaleźć $\Delta\pi$ w ciągu dowolnego okresu. W ten sposób znajdujemy na przykład, że $\Delta\pi$ w ciągu 100 lat wyniesie $42;89''$.

b). Z założeń fizycznych teorii względności wynika, że tor przestrzenny światła w polu kulisto-symetrycznym jest rzutem geodetycznej linii zerowej continuum o formie metrycznej (6) na naszą przestrzeń¹⁾. Istota pomiaru odchylenia toru przestrzennego promieni świetlnych od linii prostej polega na dwukrotnym pomiarze kąta pomiędzy torem promieni, łączących dwie gwiazdy (np. A i B) z ziemią. Pierwszy pomiar wykonywamy, gdy możemy założyć, że część continuum, w której zawarte są linje świata tych promieni świetlnych, posiada formę metryczną pseudo-euklidesową, drugi zaś, gdy promień jednej z gwiazd podlega sile ciężkości słońca, przechodząc w bliskości jego powierzchni. Teoria przewiduje, że te dwa pomiary dadzą nam kąty różne, których różnica wyniesie $1,74''$. W teorii tego pomiaru musimy założyć wyraźnie, że zaniedbujemy pole ciężkości ziemi, t. zn., że pomiar odbywa się w dziedzinie o formie metrycznej pseudo-euklidesowej. Pomiary są wykonywane za pomocą przyrządów, skonstruowanych z ciał doskonale sztywnych, w układzie, który w tym wypadku z dostatecznym przybliżeniem możemy uważać za układ pseudo-inercyjny, zgodnie z zasadami pomiarów, wyłuszczonego poprzednio (§ 3).

c). Przesunięcie linii widmowych, przewidziane przez teorię względności ogólną, opiera się na podanym wyżej (§ 4) sposobie oznaczania czasu w polu statycznym.

¹⁾ M. L a u e, *Optische Betrachtungen* I. c.
L. Infeld, I. c.

Wyobraźmy sobie, że w punkcie A układu statycznego znajduje się zegar doskonały, skonstruowany według Carathéodoryego (§ 1). Niech ten zegar w danej chwili posiada prędkość równą zeru, wykazując jednakże przyspieszenie, mierzone wartościami symboli Christoffela w A . Zegar ten jest więc swobodny i możemy wobec tego przyjąć, że znajduje się w układzie pseudo-inercyjnym.

Sygnał świetlny, wysłany z A , wraca do A po upływie czasu, który obraliśmy za jednostkę „czasu własnego“. Dla tych dwóch zjawisk (wysłania i powrotu sygnału) mamy:

$$\tau = ds^2 = g_{44}^{(A)} dt^2, \quad (12)$$

gdzie $g_{44}^{(A)}$ oznacza wartość składowej tensora metrycznego w A . Zgodnie ze sposobem oznaczenia czasu w polu statycznym (§ 3), pomiędzy dojściem sygnałów tych dwóch zjawisk do dowolnego punktu B upływa ten sam okres

$$dt = \frac{ds}{\sqrt{g_{44}^{(A)}}} = \frac{\tau}{\sqrt{g_{44}^{(A)}}}. \quad (13)$$

Załóżmy, że w punkcie B , w którego okolicy możemy uważać continuum za pseudo-euklidesowe, znajduje się zegar doskonały. Dla zjawiska wysłania z B i dojścia sygnału w B otrzymujemy wówczas dla zegara umieszczonego w B

$$\tau = ds^2 = dt_1^2. \quad (14)$$

Z porównania (12) i (14) wynika, że $dt \neq dt_1$. Okres obiegu promienia w B nie równa się okresowi obiegu promienia w A , obserwowanemu z B .

W tych rozważaniach zawarta jest teoria przesunięcia linii widmowych. Wystarczy założyć, że punkt A jest na słońcu, B na ziemi i nadto, (założenie to jest najistotniejsze), że możemy uważać za zegar doskonały atom pierwiastka, będący źródłem światła monochromatycznego. Możliwość przyjęcia tego ostatniego założenia dyskutuje obszernie E d d i n g t o n¹⁾, dochodząc do wniosku, że założenie to „nie jest pozbawione wszelkich wątpliwości“.

§ 5. Uwagi o literaturze przedmiotu.

W książce E d d i n g t o n a²⁾ znajdujemy wypowiedzenie następującej myśli. „Gdybyśmy zdołali wypisać system wszystkich równań, zachodzących w fizycznym świecie, to równania te wystarczyłyby do wyznaczenia wszystkich występujących w nim wielkości fizycznych. Każda bowiem definicja wielkości fizycznej — t. zn. każde sformułowanie postępowania, z pomocą którego możemy rozpoznać i zmierzyć tę wielkość — może być przedstawiona zapomocą równania fizycznego. Jeżeli ilość równań niezależnych jest większa od ilości n pojęć, które należy określić, to zjawiskami

¹⁾ Podaję na podstawie przekładu niemieckiego: A. S. E d d i n g t o n, Zeit u. Schwere, S. 132—136. A. S. E d d i n g t o n, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, S. 130—131.

²⁾ E d d i n g t o n, Relativitätstheorie in m. B. Str. 352.

we wszechświecie nie rządzi żadne prawo fizyczne i wszystkie odkryte prawa przyrody są implicite zawarte w definicjach wielkości fizycznych. Załóżmy jednakże, że ilość n równań niezależnych jest większa od ilości m definicyj. Możemy wówczas wyróżnić pomiędzy temi równaniami m definicyj i $n - m$ równań kontrolnych. Tę, prostą zresztą, myśl Eddingtona możemy zobrazować na następujących przykładach. Mach uważa trzecią zasadę mechaniki za definicję masy, Kirchhoff widzi w drugiej zasadzie mechaniki definicję siły, podczas gdy np. Maxwell opiera określenie siły na prawie Hooaka; William Thomson proponuje ściśle określenie temperatury na podstawie drugiej zasady termodynamiki i t. d. Przykładów takich możnaby podać więcej.

Myśl Eddingtona wymaga jednak uzupełnienia. Nietylko bowiem określenie wielkości fizycznych, ale i określenie zasadniczych przyrządów mierniczych jest implicite zawarte w zbiorze praw fizycznych. Tak uogólniona myśl Eddingtona była podstawą naszych rozważań w § 1.

Ignatowski¹⁾, a przedewszystkiem Frank i Rothe²⁾, oraz Kraft³⁾, wyprowadzili równania transformacyjne teorii względności niezależnie od postulatu stałej prędkości rozchodzenia się światła. Pomiedzy temi pracami a treścią § 2 niniejszej pracy jest zasadnicza różnica. Podczas gdy Frank i Rothe dochodzą do równań transformacyjnych, opierając się na ich własnościach matematycznych (przedewszystkiem na własności, że równania te tworzą grupę) i nie rozpatrują zgoła układu jako pewnej konstrukcji, utworzonej z ciał sztywnych i zegarów, to w rozważaniach naszych w § 2 szukaliśmy tych własności fizycznych ciał sztywnych, które prowadzą do równań transformacyjnych.

Po omówieniu zagadnienia układu została poruszona w § 3 kwestja pomiaru elementu ds^2 . Opisany sposób pomiaru ds^2 zgodny jest z poglądami Eddingtona, pozostaje jednak w pewnej sprzeczności z poglądami Reichenbacha⁴⁾.

Analiza aksjomatyki Reichenbacha wykazałaby nam bowiem, że przyjęcie aksjomatu XI,2 Reichenbacha⁵⁾ nie pozwoliłoby nam rozwiązać zagadnienia pomiarów w teorii względności ogólnej. Z drugiej strony (jak sam Reichenbach wyraźnie zaznacza), nie zachodzi żadna konieczność przyjęcia tego aksjomatu, gdyż wnioski doświadczalne teorii względności ogólnej zgoła się na nim nie opierają. Reichenbach wypowiada wprawdzie pewne wątpliwości co do słuszności tego aksjomatu, nie widzi jednakże jego sprzeczności z temi podstawowemi założeniami (wy-

¹⁾ W. v. Ignatowski, *Physikalische Zeitschrift*, 12, 779, 1911.

²⁾ Ph. Frank u. H. Rothe, *Ann. d. Phys.* 34, 825, 1911.

³⁾ K. Kraft, *Über die Eigenschaften linearer Raum-Zeit-Transformationen*. Ak. Um. w Krakowie 1914.

⁴⁾ Hans Reichenbach, *Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre*, 1924.

⁵⁾ l. c. Str. 111.

łuszczeniemi w § 3) na których opiera się możliwość wykonania pomiarów w teorii względności ogólnej.

Zagadnienie pomiarów w teorii względności porusza również w swych pracach prof. Z a r e m b a¹⁾. Prof. Z a r e m b a wypowiada tezę²⁾, „że przesłanki teorii względności nie wystarczają do ustanowienia jakiegokolwiek odpowiedniości wzajemnej pomiędzy liczbowymi wartościami symbolów, występujących w rzeczonyj teorii, a jakimiś pomiarami“.

Moglibyśmy krótko streścić w następujący sposób myśl przewodnią cytowanej pracy.

1. Fizyka klasyczna określa nam pojęcie ciała sztywnego, nie określa nam natomiast pojęcia tego teoria względności.

2. Ponieważ wszelkie pomiary opierają się na istnieniu ciał sztywnych, których teoria względności nie określa, a więc niema sensu mówić o jakimkolwiek stwierdzeniu doświadczalnem wniosków teorii względności.

Z treści pracy niniejszej wynika, że określenie ciał doskonale sztywnych poza prawami fizyki jest równie niemożliwe w fizyce klasycznej, jak i w teorii względności. Fizyka klasyczna i teoria względności zawierają implicite określenie ciał doskonale sztywnych i przypisują tym samym przedmiotom rzeczywistym różne własności. Ta różnica między stanowiskiem prof. Z a r e m b y, a stanowiskiem zajętem w tej pracy, uwydatni się jaskrawie, jeżeli obok cytowanego na wstępie niniejszego rozdziału ustępu z książki E d d i n g t o n a, przytoczymy zdanie prof. Z a r e m b y³⁾.

„Zamiast rozpoczynania budowy teorii względności od dokładnego określenia znaczenia symbolów matematycznych, mających w dalszym ciągu występować, podobnie jak się to czyni we wszystkich innych teoriach fizyki, p. E i n s t e i n i jego zwolennicy przyjmują odwrotny porządek wykładu: budują oni teorię, nie sprecyzowawszy uprzednio znaczenia fizycznego symbolów matematycznych, któremi się posługują, odkładając na później sprawę dokładnej interpretacji fizycznej powyższych symbolów“. W zdaniach tych tkwi pogląd na istotę definicji w fizyce zupełnie sprzeczny z poglądem E d d i n g t o n a, którego uogólnienie było podstawą naszych rozważań. Ten — jak sądzę — mylny pogląd, wyrażający możliwość określenia jakichkolwiek pojęć fizycznych poza samą fizyką, jest źródłem zarzutów prof. Z a r e m b y. Sądzę, że obalają te zarzuty rozważania nasze z których wynika, że istnieje pomost pomiędzy teorią względności a rzeczywistością, że teoria względności określa nam swe narzędzia miernicze i wskazuje na możliwość doświadczalnego stwierdzenia jej wniosków.

Rękopis otrzymany dn. 23 maja 1927.

¹⁾ S. Z a r e m b a: Teoria względności wobec faktów stwierdzonych doświadczeniem i spostrzeżeniem.

²⁾ S. Z a r e m b a, l. c. str. 2.

³⁾ S. Z a r e m b a, l. c., str. 4.

Irena Bobrówna.

Badanie emulsji fotograficznej zapomocą promieni Röntgena.

Étude de l'émulsion photographique au moyen des rayons X.

S o m m a i r e.

La présente recherche se propose d'étudier les phénomènes qui ont lieu dans l'émulsion photographique pendant la formation de l'image latente, pendant son développement et son fixage.¹⁾

Le point de départ de cette étude était la théorie de la formation de l'image photographique, proposée par A b e g g et développée ensuite par L ü p p o - C r a m e r²⁾. D'après cette théorie qui paraît actuellement la plus probable, lorsqu'une plaque photographique est impressionnée par la lumière, il se forme à l'intérieur de la couche sensible un certain nombre de germes d'argent qui sous l'action du révélateur deviennent des centres de développement.

On se servait de méthodes d'analyse par les rayons X qui seuls permettent de constater les changements éventuels se produisant dans la structure cristalline des grains d'émulsion photographique sous l'influence de la lumière. La méthode appliquée était celle de D e b y e et S c h e r r e r.

L'analyse des photographies obtenues se poursuivait en trois directions, en déterminant: *a)* les positions des raies correspondant aux rayons diffractés, *b)* la distribution des intensités entre ces raies et *c)* leur demi-largeur.

De la position des raies on peut déduire la forme de la maille élémentaire du réseau ainsi que ses dimensions; la répartition des intensités entre les raies qui dépend du facteur de structure caractérise la distribution des atomes dans la maille élémentaire; enfin la largeur des raies dépend, comme S c h e r r e r l'a montré³⁾, des dimensions des cristaux de la substance.

¹⁾ Les recherches analogues ont été publiées par Koch et Vogler (Ann. d. Phys. 77. 495, 1925) pendant la préparation de ce mémoire à la publication.

²⁾ V. p. 136 les renvois ²⁾ et ³⁾.

³⁾ V. p. 138 le renvoi ²⁾.

Cette méthode d'évaluation des dimensions des cristaux ne peut pourtant être employée que pour l'étude des substances formées de grains de taille très faible.

Pour déterminer la distribution des intensités entre les raies ainsi que leur largeur, on obtenait les courbes d'opacité des photographies à l'aide d'un microphotomètre enregistreur du type M o l l (à pile thermoélectrique).

Etant donné que les valeurs d'opacité des raies ne dépassaient pas 1,2, on pouvait admettre que l'opacité est proportionnelle à l'intensité de la lumière.

Ce fait a été prouvé par les recherches de Friedrich et Koch, Glocker et Traub, Bouwers, Koch et Blunck¹⁾. Les résultats de ces auteurs ont été vérifiés par des mesures de contrôle dans nos conditions expérimentales, notamment par la détermination des opacités d'une série de marques d'intensité convenables.

Les rayons X provenaient d'un tube métallique à gaz du type H a d i n g - S i e g b a h n²⁾ à anticathode de cuivre et muni de trois fenêtres fermées par des feuilles minces d'aluminium. La cathode ainsi que l'anticathode étaient refroidies par un courant d'eau suffisamment abondant.

Le vide était produit par deux pompes; on réglait le degré du vide par un jeu de robinets. Pour un réglage convenable les oscillations de la tension provenant de la variation de la pression ne dépassaient pas 5%—6%.

La tension était fournie par un transformateur de haute tension de S i e m e n s à redresseur mécanique.

On travaillait avec une tension de 50 000 V, donc dépassant largement le potentiel d'excitation de la série K du cuivre, ceci dans le but de renforcer l'intensité spectrale des raies en comparaison avec le spectre continu.

Le filtre d'aluminium laisse passer toutes les raies de la série K, dans laquelle les raies K_{α} et K_{β} sont prédominantes. Pour n'utiliser qu'une seule raie (K_{α}), on interposait quelquefois encore un filtre de feuille mince de nickel absorbant la raie K_{β} .

L'émulsion étudiée était placée au centre d'une chambre cylindrique de diamètre 47,2 mm; sa construction est indiquée par la figure 2 du texte polonais.

Pour obtenir une couche mince d'émulsion on trempait un fil très fin de soie dans l'émulsion liquifiée par un léger chauffage; après le refroidissement il se formait sur le fil une couche très mince d'émulsion. Cette manière de procéder permettait d'obtenir des anneaux de D e b y e d'une grande finesse. On étudiait d'abord l'émulsion qui n'avait pas été soumise à l'action de la lumière; la figure 3 a présente des exemples de photographies obtenues de cette manière.

¹⁾ V. p. 140 les renvois 1), 2), 3) et 4).

²⁾ V. p. 141 le renvoi 1).

La dite figure montre que l'émulsion en question contient un corps cristallisé et l'analyse de la position des anneaux prouve que nous avons à faire ici avec le réseau typique du bromure d'argent. La photographie de Debye d'une poudre de bromure d'argent cristallisé, préparé dans l'obscurité par la précipitation de $NaBr$ et $AgNO_3$ a été trouvée identique avec celle qu'on a obtenue de la manière qui vient d'être décrite.

Le calcul de l'arête de la maille a donné une valeur $a=5,82 \text{ \AA}$ en parfait accord avec celle de Wilsey¹⁾.

Les mesures microphotométriques ont permis de confirmer aussi les données de Wilsey concernant la distribution des atomes dans la maille élémentaire. Le réseau de $AgBr$ dans l'émulsion est un réseau d'ions du type de celui de $NaCl$.

Les mesures ont montré que la largeur des raies ne diffère qu'insensiblement de la largeur du fil diffusant. Ce fait prouve que l'élargissement spécial dû à la faible taille des cristaux n'a pas lieu.

On peut en déduire que ces derniers doivent avoir des dimensions dépassant 200 \AA .

Au moyen de la même méthode on a étudié l'émulsion qui avait été soumise à l'action de la lumière pendant un temps plus ou moins long. D'après la théorie de Lüppo-Cramer on pouvait supposer que sur les photographies de cette émulsion on trouverait outre les raies provenant du réseau de $AgBr$ encore celles de l'argent. Naturellement ces dernières devraient être très faibles, puisque la quantité d'argent, formé dans l'émulsion sous l'action de la lumière, ne peut être que très petite. Effectivement on a constaté la présence de raies dues aux cristaux de l'argent dans une émulsion qui avait été exposée à l'action de la lumière pendant un temps très long (deux semaines).

Les dimensions de l'arête de la maille du réseau de l'argent calculées d'après les raies ainsi obtenues sont en parfait accord avec les résultats obtenus avec l'argent métallique. On a constaté aussi que le réseau de $AgBr$ n'est nullement changé.

L'intensité des raies réfléchies sur l'argent était si faible que pour mesurer leur largeur on a dû employer une méthode spéciale de photométrie au moyen de la cellule photoélectrique. Ces mesures ont montré un élargissement sensible de ces raies, résultant de petites dimensions des cristaux d'argent; d'après ces mesures on peut évaluer leur grandeur comme pouvant atteindre 150 \AA .

La présence de l'argent dans l'image latente a été constaté également d'une autre manière: un échantillon de l'émulsion a été soumis à l'action prolongée de la lumière et était ensuite fixé sans aucun développement.

¹⁾ V. p. 145 le renvoi ¹⁾

Le fixage a permis d'enlever le $AgBr$ sans toucher l'argent métallique libéré par la seule action de la lumière. Le röntgenogramme a montré exclusivement les raies réfléchies sur les cristaux de l'argent.

L'étude röntgenographique de l'émulsion qui avait été soumise préalablement à l'action de la lumière, développée et fixée, a montré clairement le réseau typique de l'argent cristallin. La photographie de cette émulsion est représentée sur la figure 6 du texte polonais¹⁾.

La mesure des dimensions des cristaux d'argent, formés lors du développement de l'émulsion, a été l'objet d'une étude spéciale. On déterminait ces dimensions d'après les valeurs de l'élargissement des raies. La largeur des raies est due à une superposition de deux effets. Le fil de soie sur lequel est placée l'émulsion dans la chambre photographique a un diamètre fini; ce diamètre définit la largeur des raies pour une substance à cristaux de grandes dimensions. Lorsque les dimensions des cristaux diminuent, on observe un élargissement des raies qui est causé par la diminution du nombre des plans réfléchissants.

Pour éliminer l'effet du diamètre du fil, Scherrer a introduit dans sa formule un terme complémentaire (voir formule (5) du texte polonais). Les calculs effectués d'après cette formule ont permis d'évaluer les dimensions des cristaux d'argent à 150 Å environ. Pour effectuer ces déterminations on photométrait les raies au moyen d'un microphotomètre enregistreur de Moll. D'après les courbes d'opacité ainsi obtenues on pouvait déterminer les courbes de distribution des intensités et déduire de là la demi-largeur des raies étudiées, qui intervient dans la formule de Scherrer.

Cette demi-largeur dépend, comme il résulte de la formule (5), de l'angle sous lequel le faisceau est diffracté. Les déterminations citées plus haut étaient effectuées pour des faisceaux diffractés sous des angles différents. Les valeurs obtenues, portées sur la figure 6 ont permis de tracer la ligne indiquant la variation de la demi-largeur avec l'angle de diffraction.

De cette manière l'inclinaison de la droite en question a permis d'évaluer les dimensions des cristaux d'argent à 150 Å environ. D'après les résultats cités plus haut on voit que les dimensions des cristaux d'argent dans les germes de l'image latente atteignent le même ordre de grandeur. Il faut supposer bien entendu que tous les cristaux ne possèdent pas la même taille, mais en moyenne le nombre de cristaux de cette grandeur serait prépondérant.

Enfin on a étudié l'influence du temps d'éclairement et de la durée du développement sur le réseau cristallin de l'argent. Dans ce but un échantillon de l'émulsion irradiée pendant un temps déterminé a été en partie soumis à un développement très bref, tandis qu'une autre partie fut développée à fond. Après le fixage les deux émulsions furent étudiées par la méthode de Debye.

¹⁾ Les résultats cités ci-dessus sont en accord avec ceux obtenus par Koch et Vogler (l. c.).

Les röntgenogrammes de la première montrent de faibles raies réfléchies sur les cristaux de l'argent, tandis que sur ceux de la seconde ces raies apparaissent très intenses.

On peut en déduire que pendant le développement de très courte durée c'est seulement le bromure d'argent se trouvant dans les couches superficielles de l'émulsion qui est décomposé. Avec l'accroissement de la durée du développement la réaction atteint graduellement des couches plus profondes, ce qui fait que la quantité d'argent libéré augmente.

Dans les deux cas la demi-largeur des raies ne montre pas des différences sensibles. Les dimensions des cristaux d'argent paraissent donc ne pas dépasser une certaine taille limite, même si le développement est poussé très loin.

Pour étudier l'influence du temps d'éclairement on illuminait un échantillon de la pellicule pendant un temps très court par un faisceau de lumière de faible intensité. Une autre pièce de la même pellicule était fortement éclairé pendant un temps relativement long. On développait les deux pellicules à fond dans le même bain et on les fixait.

Les röntgenogrammes des pellicules ainsi obtenues montrent nettement dans les deux cas les raies de l'argent, dont l'intensité est cependant beaucoup plus considérable dans le cas de l'émulsion fortement éclairée.

La demi-largeur des raies était la même dans les deux cas. Ceci prouve que la quantité d'argent dans l'image développée et fixée croît avec l'augmentation du temps d'éclairement, tandis que les cristaux d'argent semblent atteindre des dimensions sensiblement égales dans les deux cas.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1927.

§ 1. Wstęp.

Z pośród poglądów, tłumaczących zjawiska, zachodzące w solach srebrzych podczas naświetlania, dwa tylko najdłużej przetrwały, ze względu na ujmowanie przez nie całości zagadnienia.

Według pierwszego, wypowiedzianego już w 1857 r. przez Guthrie i Drapera, w solach srebrzych powstaje bezpośrednio podczas naświetlania srebro metaliczne. Założeniu temu przeczy jednakże fakt, że fotohaloidki nie podlegają działaniu rozpuszczalników srebra, np. rozcieńczonego HNO_3 lub H_2CrO_4 . Guthrie i Draper tłumaczyli tę sprzeczność, zakładając, iż srebro, wydzielone z fotohaloidku, znajduje się w pewnym stanie osobliwym, który nazwali „biernym“, i dlatego nie podlega reakcjom, właściwym srebru.

Jednakże tłumaczenie to niedostatecznie wyjaśniało badane zjawisko; skutkiem tego powstał drugi pogląd, twórcą którego był *Carey Lea*¹⁾.

Według tego poglądu podczas naświetlania powstają połączenia srebrze o składzie $Ag_m Hal_n$, o większej zawartości srebra niż sole normalne; są to t. zw. podhaloidki srebra. Normalne haloidki srebra, łącząc się z temi podhaloidkami, tworzą fotohaloidki i obraz utajony.

W 1889 r. *Abegg*²⁾, zwolennik pierwszego poglądu, ogłosił swą teorię zarodków srebra, według której srebro, powstające podczas naświetlania w haloidku srebra, znajduje się w postaci drobnych „zarodków“, rozsianych w całej masie soli.

Abegg nie znał jeszcze zjawiska adsorbcji, względnie okluzji srebra przez haloidek srebra, nie mógł więc uzasadnić w dostatecznym stopniu swej teorii i obronić jej wobec zarzutów zwolenników teorii podhaloidków — *Edera* i *Luthera*.

Pomimo więc poważnych zarzutów, które *Abegg* stawiał teorii podhaloidków, utrzymując, że są to czysto hipotetyczne, nieznanne związki, których nie udało się otrzymać żadnymi sposobami, sprawa słuszności pierwszej lub drugiej teorii pozostawała przez czas dłuższy nierozstrzygniętą.

Naukowe uzasadnienie nadał teorii *Abegga* dopiero w 1907 r. *Lüppo-Cramer*³⁾, który otrzymał fotohaloidki z ich koloidalnych składników $AgHal$ i Ag w emulsji żelatynowej, oraz *Reinders*⁴⁾, który w 1910 r. otrzymał fotohaloidki w stanie krystalicznym.

Po dokładnem zbadaniu tych połączeń *Lüppo-Cramer* stwierdził, że w fotosolach i w obrazie utajonym występuje srebro w postaci owych drobnych „zarodków“, o których mówił *Abegg*.

Dzięki swemu nadzwyczajnemu rozproszeniu w haloidku, z którego powstało podczas naświetlania, srebro to jest adsorbowane przez haloidek i znajduje się w owym stanie biernym, o którym wspominali już *Guthrie* i *Draper*.

Lüppo-Cramer opracował szczegółowo teorię adsorbcji srebra w fotosolach i uzgodnił znane zjawiska fotograficzne z tą teorią.

Teoria zarodków srebra została prawie ogólnie przyjęta: zwolennikami jej są, poza *Lüppo-Cramerem*⁵⁾, *Ostwald*, *Wöhler* i *Krup-*

¹⁾ Kolloides Silber u. d. Photohaloide von *Carey Lea*. Neuausgabe von *Lüppo-Cramer*, Dresden, 1908.

²⁾ Archiv f. wiss. Photogr. I, 16, 1889.

³⁾ *Lüppo-Cramer*, Photogr. Korr. 286 i 327, 1907.

⁴⁾ *Reinders*, Photogr. Korr. 311 i 355, 1911.

⁵⁾ *Lüppo-Cramer*, Kolloidchemie u. Photographie, 2 Aufl. Dresden, 1921.

ko¹⁾, Lorenz i Hiege, Eggert i Noddack²⁾, Fajans i Frankenburger³⁾, Schaum i Feick⁴⁾.

We wszystkich badaniach, dążących do ustalenia poglądu Abegga i Lüppo-Cramera, stosowano dotychczas przeważnie metody chemiczne, które pozwalają sądzić jedynie pośrednio z wyników reakcji o zmianach, które zaszły wewnątrz ziarna emulsji światłoczułej.

Badania te nie dostarczają żadnych bezpośrednich danych co do wydzielania się srebra i co do postaci, w której się ono wydziela.

Dla otrzymania wyraźnej odpowiedzi, rozstrzygającej pomiędzy obydwoma poglądami, należało poszukać innej drogi, któraby pozwoliła zaobserwować bezpośrednio zmiany, zachodzące wewnątrz ziarna emulsji światłoczułej.

Tą drogą może być tylko analiza zapomocą promieni Röntgena.

Lecz analiza röntgenowska daje się stosować tylko do ciał krystalicznych, przedewszystkiem więc należało zbadać, czy koloidalny $AgBr$ w emulsji fotograficznej ma budowę krystaliczną. Badania ostatnich lat wykazały, że ziarna emulsyj (np. złota, srebra i t. p.) posiadają budowę krystaliczną, można było więc i w przypadku emulsji fotograficznej oczekiwać tego samego wyniku.

W pracy niniejszej zastosowano metodę Debye'a - Scherrera, jedynie nadającą się do tego rodzaju badań.

§ 2. Analiza röntgenogramów.

Badanie otrzymanych w pracy niniejszej röntgenogramów przeprowadzono w trzech kierunkach.

Przedewszystkiem wykonywano pomiary geometryczne, które pozwalają wyznaczyć stałą siatki z położenia pierścieni interferencyjnych; następnie badano fotometrycznie rozkład natężeń pomiędzy poszczególnymi pierścieniami na danym röntgenogramie i również fotometrycznie badano szerokości prążków, przyczem z tego pomiaru wyprowadzono odpowiednie wnioski co do wielkości kryształków w preparacie.

Pierwsze zadanie — wyznaczanie stałej siatki — było w tym przypadku ułatwione, gdyż $AgBr$ i Ag krystalizują w układzie regularnym, któremu odpowiada najprostsze uporządkowanie pierścieni interferencyjnych.

¹⁾ Wöhler u. Krupko, Ber. d. D. Chem. Ges. 46, 2045, 1913.

²⁾ Eggert u. Noddack, ZS. f. Phys. 20, 299, 1923; 21, 264, 1924; 31, 922, 1925.

³⁾ Fajans u. Frankenburger, ZS. f. Phys. Chem. 105, 255, 1923.

⁴⁾ Schaum u. Feick, ZS. f. wiss. Photogr. 23, 389, 1925.

Kąty δ , pod którymi mogą zachodzić ugięcia, są wyznaczone w tym przypadku, jak wiadomo, przez wzór:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2), \quad (1)$$

gdzie λ oznacza długość fali stosowanego promieniowania, a — stałą siatki (krawędź podstawowego sześciangu), h_1, h_2, h_3 — Millerowskie wskaźniki płaszczyzny siatkowej, której odpowiada dany pierścień interferencyjny, powstały skutkiem odbicia promieni od tej płaszczyzny pod kątem $\frac{\delta}{2}$.

Rozkład natężeń pomiędzy pierścieniami mierzono za pomocą samopiszącego mikrofotometru Molla. Z rozkładu tego, za pośrednictwem t. zw. współczynnika strukturalnego, można wnioskować o wzajemnym układzie atomów w podstawowym obszarze.

Współczynnik strukturalny wprowadza się dla uwzględnienia wpływu atomów, wstawionych do siatki zasadniczej; charakteryzuje on ilość i rozmieszczenie atomów w obszarze zasadniczym.

Dla srebra, które tworzy przy krystalizacji siatkę czternastopunktową¹⁾, współczynnik ten ma postać:

$$S = 1 + e^{i\pi(h_1 + h_2)} + e^{i\pi(h_2 + h_3)} + e^{i\pi(h_3 + h_1)}$$

Jak wynika z postaci współczynnika strukturalnego, na röntgenogramie srebra krystalicznego nie wystąpią odbicia od płaszczyzn o wskaźnikach mieszanych.

Z szerokości wreszcie prążków interferencyjnych można wnioskować o wielkości kryształków w preparacie, ponieważ szerokość ta jest związana z ilością płaszczyzn krystalograficznych w kryształach, a co za tem idzie z wielkością kryształków.

Pomiary Scherrera wykazały, że dla kryształków o rozmiarach 10^{-3} — 10^{-4} cm otrzymuje się ostre pierścienie; szerokość pierścieni osiąga wartość, nadającą się do mierzenia, dopiero w obszarze, w którym substancja ma rozproszenie koloidu, a więc gdy wielkość kryształków jest rzędu 10^{-6} — 10^{-7} cm.

Scherrer²⁾ daje dla kryształów układu regularnego o krawędzi A następujący wzór dla obliczenia t. zw. połowicznej szerokości³⁾ prążka, odpowiadającego kątowi ugięcia δ :

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\delta}{2}} R, \quad (2)$$

¹⁾ Vegard L. Phil. Mag. 31, 83, 1916. Mc. Keehan L. W. Phys. Rev. 19, 537; 20, 424, 1922.

²⁾ Scherrer P. Nachr. d. Kön. Ges. d. Wiss. Göttingen, S. 98, 1918.

³⁾ Połowiczna szerokość prążka jest to szerokość jego, zmierzona między punktami, w których natężenie wynosi połowę wartości największej.

gdzie λ oznacza długość fali stosowanego promieniowania, R — promień komory.

Z wzoru tego wynika, że połowiczna szerokość prążka zależy:

1. od stosunku długości fali do krawędzi i jest tem większa, im kryształy są mniejsze,
2. od kąta δ ; im większy jest kąt, tem szersze są pierścienie interferencyjne.

Scherrer nie podaje uzasadnienia swego wzoru.

Seljakow¹⁾, rozważając szczegółowo ogólny przypadek, gdy wąska wiązka jednobarwnego promieniowania Röntgena przenika płytkę z kryształu układu trójskośnego, dochodzi do następującego wzoru dla układu sześciennego

$$B = 2 \sqrt{\frac{3 \ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\delta}{2}} R. \quad (2')$$

Wartości współczynników w obydwóch wzorach różnią się między sobą nie więcej jak o 2%. Należy zaznaczyć, że zarówno Scherrer, jak i Seljakow, zaniedbują pochłanianie w płytce.

W pracy niniejszej korzystano stale ze wzoru Scherrera.

§ 3. Fotometrowanie röntgenogramów.

Fotometrowanie zapomocą samopiszącego mikrofotometru Molla pozwala obliczyć bezpośrednio jedynie rozkład zaczerwień²⁾ na röntgenogramie. Chcąc wyznaczyć rozkład natężeń należy uwzględnić zależność pomiędzy natężeniami i zaczerwieńieniami, wywołanemi przez te natężenia.

Zależność ta dla niezbyt silnych zaczerwień jest w dziedzinie promieni röntgenowskich znacznie prostsza niż w dziedzinie widzialnej³⁾. Można przekonać się o tem z wyniku prac niżej przytoczonych. Badania Krönckego⁴⁾, Glockera i Trauba⁵⁾ oraz Bouwersa⁶⁾ wykazały, że dla promieni X wykładnik Schwarzschilda równa się jedności, czyli istnieje zupełna równoważność pomiędzy czasem naświetlania i natężeniem promieniowania.

1) Seljakow N. ZS. f. Phys. 31, 439, 1925.

2) Zaczerwieńiem nazywamy logarytm dziesiętny stosunku natężenia światła, przechodzącego przez tło kliszy, do natężenia światła, przechodzącego przez miejsce zaczerwieńione.

3) Dla promieni widzialnych prawo zaczerwień dla kliszy (czyli zależność zaczerwieńienia od natężenia światła padającego i od czasu naświetlania) ma następującą postać: $Z = f(I t^p)$; gdzie p , t. zw. wykładnik Schwarzschilda, jest mniejszy od jedności.

4) Kröncke, Annal. d. Physik t. 43. 687, 1914.

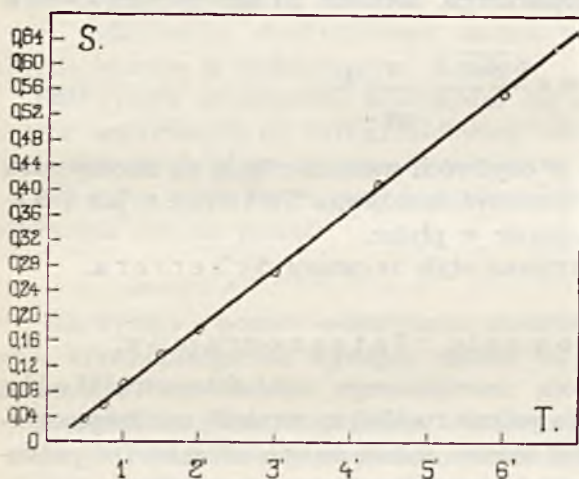
5) Glocke r u. Traub, Phys. ZS. 22, 345, 1921.

6) Bouwers, Over het meten der Intesiteit van Röntgenstralen. Eindhoven 1924.

Badania te dotyczyły zarówno promieniowania niejednorodnego jak i jednorodnego. Zmieniano w szerokich granicach czas naświetlania i natężenie promieniowania oraz stosowano różne długości fali promieniowania jednoczerwonego (od $0,2 \text{ \AA}$ do $1,5 \text{ \AA}$). Zaczernienia doprowadzono do wartości 1,5.

Postać funkcji $Z=f(I t)$ dla dziedziny promieni Röntgena badali Friedrich i Koch¹⁾, Glocker i Traub²⁾ oraz Bouwers³⁾.

Badania te wykazały, że dla zaczernień, nie przekraczających 1,5, funkcja ta ma przebieg liniowy, a więc istnieje proporcjonalność pomiędzy czasem naświetlania a zaczernieniem. Dla promieni Röntgena nie



Rys. 1.

istnieje zatem wartość progowa naświetlania. Ostatnio P. P. Koch i R. Blunck⁴⁾ wypracowali bardzo dokładną metodę badania fotometrycznego röntgenogramów, otrzymanych metodą Debye'a - Scherrer'a. Pomiary, przeprowadzone tą metodą z promieniowaniem molibdenu o długości fali $0,71 \text{ \AA}$, na filmach *Agfa*, potwierdziły otrzymaną uprzednio zależność liniową pomiędzy natężeniem pro-

mieni Röntgena, a wywołaniem przez nie zaczernieniem. Zależność tę zaobserwowali oni aż do zaczernień, dochodzących do 2.

W pracy niniejszej sprawdzano kilkakrotnie zależność pomiędzy natężeniami i zaczernieniami. W tym celu robiono na kliszy szereg znaczków, zmieniając czas naświetlania, przy stałym natężeniu promieniowania. Następnie klisze fotometrowano za pomocą mikrofotometru Moll'a.

Rezultaty jednego z pomiarów są podane na rysunku 1.

We wszystkich przypadkach została stwierdzona ścisła proporcjonalność pomiędzy względnymi natężeniami i zaczernieniami. Wobec tego można już było w dalszym ciągu pracy bezpośrednio z wartości zaczernień wnioskować o względnych natężeniach nie robiąc nawet znaczków.

1) Friedrich u. Koch, Ann. d. Phys. 45, 399, 1914.

2) Glocker u. Traub, l. c.

3) Bouwers, l. c.

4) Koch P. P. i Blunck R. Ann. d. Phys. 77, 477, 1925.

§ 4. Metoda doświadczalna.

Źródłem promieni röntgenowskich była rura metalowo-porcelanowa typu *Haddinga-Siegbahna*¹⁾ gazowa z antikatodą miedzianą. Warunki pracy wymagały uziemienia antikatody. Była ona bardzo silnie chłodzona podczas pracy zapomocą strumienia wody; katoda była również chłodzona wodą, przepływającą pomiędzy dwoma izolowanymi zbiornikami, ustawionymi na różnych poziomach. Do otrzymania wstępnej próżni służyła olejna pompa tłokowa, do próżni röntgenowskiej — dyfuzyjna pompa szklana.

Pompa dyfuzyjna pompowała powietrze bardzo prędko i dawała zbyt wysoką próżnię; w celu regulowania ciśnienia, rura posiadała dwa wyloty: jeden z nich łączono z pompą dyfuzyjną, drugi z próżnią wstępną i zapomocą kurków, włączonych do obydwóch przewodów, regulowano przepływ w ten sposób, aby ciśnienie podczas działania rury było stałe.

Przy odpowiednim uregulowaniu ciśnienia, wahania napięcia w przeciągu kilku godzin nie przewyższały 5%—6%.

Rura miała trzy okienka: jedno nawprost antikatody i dwa boczne. Podczas pracy okazało się, że dla otrzymania tego samego zaczernienia prążków przy fotografowaniu danego preparatu należało naświetlać dłużej przy okienku środkowym, niż przy bocznych. Fakt ten tłumaczy się większą zbieżnością wiązek bocznych, wynikającą z położenia antikatody względem okienek.

Poza tem, jak wykazali *Guillaume*²⁾, *Walter*³⁾ oraz *Kaye*⁴⁾ w kierunku stycznym do antikatody, a więc dla okienek bocznych, promieniowanie ciągle jest znacznie osłabione, co jest bardzo pożądane przy stosowaniu metody *Debye'a-Scherrera*.

Rezultat ten potwierdza również *Kulenkampff*⁵⁾.

Jak stąd wynika, najdogodniej było naświetlać przy okienkach bocznych; dla otrzymania röntgenogramów, nadających się do porównania, należało robić fotografie kolejno przy tem samem okienku, stosując ściśle te same warunki działania rury i ten sam czas naświetlania.

Przy stosowaniu metody *Debye'a-Scherrera*, ważnem jest otrzymanie jednobarwnego promieniowania; należy więc używać rury w ten

1) *Siegbahn M. Spektroskopie d. Röntgenstrahlen*, str. 33, Berlin, 1924.

Mark H. Die Verwendung d. Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik, str. 82, Leipzig 1926.

2) *Guillaume C. E. C. R.* 123, 450, 1896.

3) *Walter B. Fortschr. a. d. Gebiete d. Röntgenstrahlen*, II, 340, 1907.

4) *Kaye G. W. C. Proc. Roy. Soc.* 83, 189, 1909.

5) *Kulenkampff H. Das kontinuierliche Röntgenspektrum. Handbuch d. Physik*, t. XXIII Kap. 4, 1926.

sposób, aby w promieniowaniu, przez nią wysyłałem, natężenie było możliwie zebrane w pewnej długości fali.

Dążono zatem do wytworzenia warunków, przy których serja K metalu antikatody byłaby silnie pobudzana.

Serja ta składa się z 3 prążków: $K\alpha$, $K\beta$ i $K\gamma$. Prążek $K\alpha$ jest najsilniejszy, np. dla miedzi jest 4 razy silniejszy niż $K\beta$, natężenie zaś prążka $K\gamma$ jest bardzo małe w porównaniu z natężeniem $K\alpha$. (Prążki $K\alpha$ i $K\beta$ tworzą właściwie dwójki, które jednakże w warunkach niniejszej pracy nie były rozszczepione).

Z pomiarów Webstera i Henningsa¹⁾ wynika, iż natężenie wąskiego paska, wyciętego z widma ciągłego, wzrasta w przybliżeniu linjowo ze wzrostem napięcia (całkowita energia widma ciągłego wzrasta proporcjonalnie do kwadratu napięcia).

W widmie zaś charakterystycznym, jak wykazały pomiary Webstera²⁾, natężenie wzrasta proporcjonalnie do $(V-V_0)^{3/2}$, gdzie V oznacza potencjał stosowany w czasie pracy, a V_0 — potencjał pobudzenia.

Stąd wynika, że w widmie całkowitem, które daje promieniowanie rury röntgenowskiej, złożonem z widma ciągłego i charakterystycznego, ze wzrostem napięcia zmienia się stosunkowe natężenie prążków i tła ciągłego, przyczem natężenie prążków wzrasta prędzej niż natężenie tła.

Chcąc zatem otrzymać promieniowanie charakterystyczne o dużym natężeniu, należy stosować wyższe napięcia.

Przytem, jak wykazało doświadczenie, osiąga się najkorzystniejsze warunki pracy z rurą Haddinga-Siegbahna, stosując napięcia, przewyższające mniej więcej pięciokrotnie potencjał pobudzenia materiału antikatody³⁾.

Do pobudzenia serji K miedzi wystarcza potencjał 10 000 V ; w pracy niniejszej stosowano 55 000 V .

Przy pobudzaniu serji K są pobudzane również serje długofalowe, lecz pochłania je całkowicie okienko aluminiowe, które również bardzo silnie osłabia promieniowanie ciągłe, przepuszczając prawie bez żadnego osłabienia krótkofalowe promieniowanie $K\alpha$.

W rezultacie, w warunkach pracy wyżej omówionych, widmo promieniowania, wysyłałego przez rurę, składa się prawie wyłącznie z 2 prążków: $K\alpha$ o długości fali 1,537 Å oraz $K\beta$ o $\lambda = 1,389$ Å.

1) D. L. Webster and A. E. Hennings, Phys. Rev. 21, 312, 1923.

2) D. L. Webster, Phys. Rev. 1917, 1 str. 220; Nat. Acad. Proc., 5.V. 1919, str. 163.

3) Mark H. Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, str. 89.

Zgodnie z tem, co powiedziano wyżej o analizie röntgenogramów ciał, krystalizujących w układzie regularnym, na filmie wystąpią dwa układy prążków interferencyjnych, odpowiadające zależnościom:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = \frac{\lambda_{\alpha}^2}{4a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2),$$

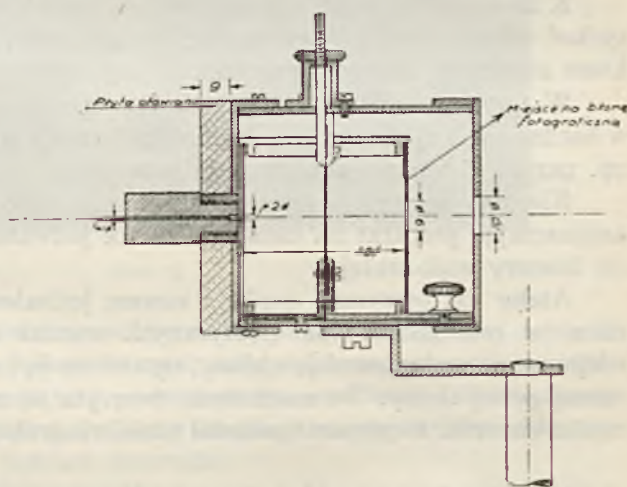
$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = \frac{\lambda_{\beta}^2}{4a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2).$$
(3)

Można z łatwością odróżnić pierścienie, odpowiadające każdej z tych dwóch długości fal, gdyż

$$\frac{\left(\sin \frac{\delta}{2}\right)_{\alpha}}{\left(\sin \frac{\delta}{2}\right)_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}}$$

Część fotografii, które otrzymano w tej pracy, zawiera oba układy pierścieni, część tylko pierścienie, odpowiadające prążkowi $K\alpha$, dzięki zastosowaniu filtru z blaszki niklowej o grubości 0,03 mm, który pochłaniał całkowicie promieniowanie $K\beta$.

Prąd wysokiego napięcia, prostowany zapomocą prostownika mechanicznego, posiadał natężenie 4—5 miliamperów. Komory fotograficzne, których używano do zdjęć (rys. 2), miały kształt mosiężnego walca o średnicy 47,2 mm. Zapomocą odpowiedniej regulacji można było umieszczać



Rys. 2.

preparat w postaci pręcika dokładnie pośrodku komory, wzdłuż jej osi. Stosowano kolimator długości 36 mm z otworkiem jednomilimetrowym.

Fotografie robiono na filmach eastmanowskich z emulsją obustronną (E a s t m a n, dupli-tized X ray films).

Dla badań wybrano emulsję fotograficzną z filmów A g f a i E a s t m a n.

Bardzo ważnym było odpowiednie umieszczenie preparatu w komorze. Jak już wspomniano wyżej, z szerokości pierścieni interferencyjnych można

wnioskować o wymiarach kryształków, na których zachodzi uginanie promieni X . Chodziło więc o to, by rozszerzenie, wywołane drobnokrystaliczną budową preparatu, nie zostało zatarte przez wpływ grubości preparatu.

Küstner¹⁾ wyprowadził wzór, pozwalający obliczyć szerokość pierścienia, wywołaną przez grubość preparatu. Wzór ten ma postać następującą:

$$p = 2r \left(1 + \frac{R}{m} \cos \delta \right), \quad (4)$$

gdzie $2r$ jest to średnica preparatu, m — odległość od ogniska antykatory do preparatu, δ — kąt ugięcia.

Jak widać z tego wzoru, szerokość naogół mało się różni od średnicy preparatu.

Gdyby maxima interferencyjne były nawet nieskończenie cienkie, pierścienie interferencyjne na filmie nie mogłyby być wobec tego węższe niż preparat.

Dla zmniejszenia więc wpływu grubości preparatu na szerokość pierścieni należy umieszczać go w postaci jak najcieńszego pręcika.

Küstner wykazał ponadto w jaki sposób można najdogodniej uzyskać odbicie styczne i sprowadzić do minimum rozproszenie dyfuzyjne, które zmniejsza ostrość pierścieni.

W tym celu należy możliwie drobno sproszkowany preparat umieścić w bardzo cienkiej warstwie na lekkim, mało rozpraszającym nośniku, można np. przykleić ten proszek do nitki jedwabnej.

Kierując się temi wskazaniem, wypracowano odpowiednią metodykę, umieszczając preparat na cienkiej niteczce jedwabnej, umocowanej wzdłuż osi komory walcowatej.

Ażeby zaś otrzymać cienką i zawsze jednakową warstwę emulsji na nitce (w celu zachowania identycznych warunków przy fotografowaniu), zdejmowano mokrą emulsję z kliszy, ogrzewano ją i zanurzano nitkę w otrzymanej gęstej cieczy. Po zaschnięciu tworzyła się na powierzchni nitki tak cienka warstwa, że preparat posiadał właściwie grubość nitki (około 0,23 mm).

§ 5. Badanie emulsji nienaświetlonej.

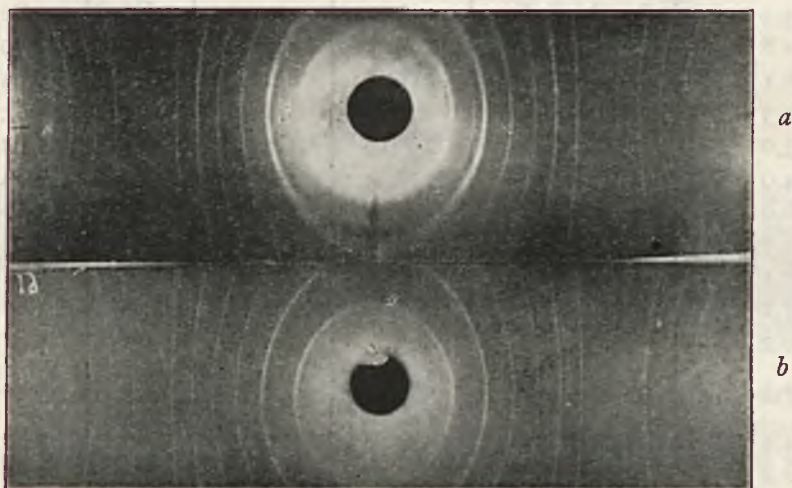
Przedewszystkiem zbadano emulsję, pochodzącą z warstwy światłoczułej kliszy świeżej, nienaświetlonej²⁾. Umieszczano ją w komorze fotograficznej na nitce jedwabnej, według opisanej wyżej metody, przyczem

¹⁾ Küstner H. Phys. ZS. 23, 257, 1922.

²⁾ Nasuwa się pytanie, czy można wogóle mówić o nienaświetlonej emulsji, jeżeli jest ona zawsze naświetlana podczas fotografowania promieniami Röntgena. Niżej będzie dana odpowiedź na to pytanie.

wszystkie czynności wykonywano przy przyciemnionem świetle czerwonym. Röntgenogram, otrzymany w ten sposób (rys. 3 *a*) wykazuje, że emulsja nienaświetlona posiada istotnie postać krystaliczną, przyczem z pomiaru kątów ugięcia wynika, iż pierścienie interferencyjne powstały skutkiem odbić w siatce *AgBr*, znanej już z pomiarów *W i l s e y a*¹⁾ i *D a v e y a*²⁾.

W celu ściślejszego porównania, przeprowadzono analogiczną analizę röntgenowską świeżo przygotowanego ze składników bromku srebra (rys. 3 *b*). W granicach dokładności pomiarów kąty ugięcia miały w obu przypadkach te same wartości.



Rys. 3.

Krystaliczny bromek srebra tworzy siatkę jonową analogiczną do siatki chlorku sodowego. Są to dwie siatki czternastopunktowe, przesunięte względem siebie o połowę przekątnej podstawowego sześciangu; razem atomy tej siatki (jeżeli nie uwzględniać różnicy atomów) tworzą zwykłą siatkę sześcienną o stałej, równej połowie krawędzi.

Krawędź *AgBr* według danych *W i l s e y a* i *D a v e y a* z 1921 i 1922 r. wynosi 5,78 Å. W 1923 r. *W i l s e y* daje liczbę sprawdzoną powtórnie: 5,768 Å.

Z pomiarów średnic pierścieni, wykonanych zapomocą komparatora bezpośrednio na kliszy i na krzywych mikrofotometrycznych, wyrachowano wartość stałej siatki. Jako wynik pomiarów otrzymano średnio dla krawędzi *AgBr* w emulsji wartość $a=5,82$ Å, dla *AgBr* syntetycznego — 5,75 Å.

1) *W i l s e y* R. B. *Phil. Mag.* 42, 262, 1921 i 46, 487, 1923.

2) *D a v e y* W. P. *Phys. Rev.* 19, 248, 1922.

Odchylenia sięgają procentowo 0,8%—0,5%, wyniki te można zatem uważać za zgodne w granicach błędu pomiarów.

Dane, dotyczące emulsji nienasświetlonej, są zebrane w tablicy I.

T a b l i c a I.

Średnica pierścieni	Natężenie zaobserwowane	Kąty odbicia δ	Wskaźniki płaszcz. odbijających $(h_1 h_2 h_3)$	Prążek odbity	Stała siatki a
22,8 mm	dość silny	13 ⁰ ,88	2(001)	K β	5,842 Å
25,3 „	bardzo silny	15 ⁰ ,41	2(001)	K α	5,823 Å
32,8 „	dość silny	19 ⁰ ,97	2(011)	K β	5,797 Å
36,1 „	bardzo silny	21 ⁰ ,98	2(011)	K α	5,842 Å
40,3 „	bardzo słaby	24 ⁰ ,54	2(111)	K β	5,837 Å
43,0 „	bardzo słaby	26 ⁰ ,18	1(113)	K α	5,825 Å
44,9 „	silny	27 ⁰ ,34	2(111)	K α	5,845 Å
46,9 „	bardzo słaby	28 ⁰ ,56	4(001)	K β	5,866 Å
52,7 „	dość silny	32 ⁰ ,09	4(001)	K α	5,834 Å
60,1 „	silny	36 ⁰ ,59	2(012)	K α	5,811 Å
67,1 „	silny	40 ⁰ ,86	2(112)	K α	5,802 Å
80,2 „	słaby	48 ⁰ ,83	4(011)	K α	5,818 Å
87,2 „	dość silny	53 ⁰ ,10	2(003) 2(122)	K α	5,809 Å
94,4 „	słaby	57 ⁰ ,48	2(013)	K α	5,811 Å
102,2 „	słaby	62 ⁰ ,23	2(113)	K α	5,805 Å

Spółczynnik strukturalny dla $AgBr$ ma postać następującą:

$$S = \overline{Ag^+} \left\{ 1 + e^{i\pi(h_2+h_3)} + e^{i\pi(h_1+h_2)} + e^{i\pi(h_1+h_3)} \right\} + \\ + \overline{Br^-} \left\{ e^{i\pi(h_1+h_2+h_3)} + e^{i\pi h_1} + e^{i\pi h_2} + e^{i\pi h_3} \right\}^1$$

Jak wynika z tego wzoru, najsilniej powinny wystąpić odbicia rzędu parzystego od płaszczyzn dowolnych. Z odbić rzędu nieparzystego mogą wystąpić bardzo słabo ($4\overline{Ag^+} + 4\overline{Br^-}$ w porównaniu z $4\overline{Ag^+} - 4\overline{Br^-}$) jedynie odbicia od płaszczyzn o trzech wskaźnikach nieparzystych; odbicia nieparzyste od płaszczyzn o wskaźnikach mieszanych posiadają natężenie równe zeru.

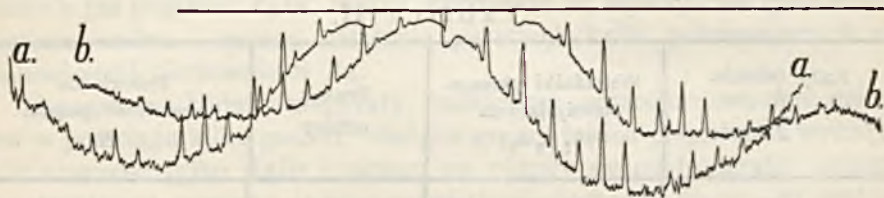
Zgodnie z przewidywaniami na röntgenogramach wystąpiły wszystkie pierścienie, odpowiadające odbiciom rzędu parzystego; z odbić rzędu nie-

¹⁾ Znakowanie 2(001) oznacza prążek drugiego rzędu, otrzymany przez odbicie od płaszczyzny (001).

$\overline{Ag^+}$ względnie $\overline{Br^-}$ oznacza amplitudę fali, rozproszonej przez jeden jon Ag^+ lub Br^- .

parzystego wystąpił tylko jeden z najsilniejszych pierścieni, ten mianowicie, który odpowiada odbiciu od płaszczyzny (113) ¹⁾.

Następnie poddano oba röntgenogramy pomiarom mikrofotometrycznym; z krzywych przezroczystości klisz (ob. rys. 4) obliczono zaczernienia, względnie natężenia prążków.



Rys. 4.

- a. Emulsja nienaświetlona.
b. Emulsja silnie naświetlona.

Rozkład natężeń pomiędzy poszczególnymi pierścieniami był w granicach dokładności pomiaru ten sam w obydwóch przypadkach. Na zasadzie wszystkich tych pomiarów można wnioskować, iż badana emulsja zawiera jedyny składnik krystaliczny i jest nim $AgBr$. Należy zaznaczyć przytem, że miarodajniejsze są wartości zaczernień dla pierścieni słabszych i odpowiadających większym kątom ugięcia.

Dwa najmocniejsze pierścienie $AgBr$, otrzymane przez odbicie drugiego rzędu promieniowania $K\alpha$ od płaszczyzn (001) i (011) (przyczem odpowiednie kąty ugięcia są niewielkie) leżą w pobliżu miejsca przechodzenia wiązki pierwotnej, która wywołuje dookoła siebie silniejsze zaczernienie tła.

Chociaż więc zaczernienia tych pierścieni w stosunku do pobliskiego tła nie przekraczały wartości 0,6, jednakże w stosunku do dalszego, już jednostajnego tła, dochodziły do 1,5, czyli zbliżały się do wartości granicznej, do której daje się jeszcze stosować prosta zależność pomiędzy zaczernieniem i natężeniem promieniowania röntgenowskiego.

Bliższa analiza krzywych rozkładu przezroczystości klisz wewnątrz samych pierścieni nie wykazała znaczniejszych różnic pomiędzy emulsją fotograficzną i syntetycznym $AgBr$.

Wielkości kryształków obliczono według wzoru Scherrera (2) dającego połowiczną szerokość prążka.

Znając połowiczną szerokość z krzywych fotometrycznych, można zapomocą tego wzoru łatwo wyliczyć krawędź kryształka Δ .

¹⁾ Pierścień, odpowiadający odbiciu pierwszego rzędu od płaszczyzny (111), który według obliczeń (W y c k o f f, The Structure of Crystals, 1924) powinien być jeszcze silniejszy, nie wystąpił, gdyż, znajdując się zbyt blisko miejsca przechodzenia wiązki pierwotnej zaciera się na silnie zaczernionem tle filmu.

Obliczono połowiczne szerokości dla rozmaitych prążków o większych i mniejszych kątach ugięcia, lecz, jak wykazują liczby, przytoczone w tablicy II, nie udało się zauważyć zmiany szerokości prążka ze wzrostem δ . Wobec tego należy przyjąć, że cała szerokość prążka jest wynikiem grubości preparatu, a rzeczywista szerokość prążka nie odgrywa żadnej roli.

T a b l i c a II.

Kąty odbicia $\frac{\delta}{2}$	Wskaźniki płaszczyzn odbijających ($h_1 h_2 h_3$)	Prążek odbity	Połowiczna szerokość prążka B
13 ^o ,88	2(001)	K β	0,570 mm
15 ^o ,41	2(001)	K α	0,475 „
19 ^o ,97	2(011)	K β	0,399 „
21 ^o ,98	2(011)	K α	0,494 „
27 ^o ,34	2(111)	K α	0,494 „
32 ^o ,09	4(001)	K α	0,521 „
36 ^o ,59	2(012)	K α	0,483 „
40 ^o ,86	2(112)	K α	0,464 „
48 ^o ,83	4(011)	K α	0,494 „
53 ^o ,10	2(003)	K α	0,437 „
57 ^o ,48	2(122)	K α	0,418 „
62 ^o ,23	2(013)	K α	0,418 „
	2(113)	K α	0,513 „

Stąd wynika, że wymiary kryształów w $AgBr$ i w emulsji są tego samego rzędu wielkości, przytem tak duże, że nie można ich wyznaczyć, posługując się wzorem Scherrera.

§ 6. Badanie emulsji silnie naświetlonej.

Jak wspomniano już wyżej, według teorii L ü p p o - C r a m e r a po naświetleniu emulsji powinny wystąpić w niej zarodki srebra. Jeżeli pogląd ten jest słuszny, to w siatce krystalicznej emulsji nienaświetlonej zajdą po naświetleniu odpowiednie zmiany i röntgenogram takiego naświetlonego preparatu powinien je wykazać.

Można przypuszczać, że na röntgenogramie obok pierścieni, otrzymanych przez odbicie od płaszczyzn siatki bromku srebra, wystąpią również pierścienie, powstałe skutkiem odbicia od płaszczyzn siatki srebra. Wobec bardzo małej ilości Ag , odpowiednie odbicia będą bardzo słabe, należy więc spodziewać się wystąpienia tylko pierścieni srebra o największym natężeniu.

Obliczenia wykazały, że z wyjątkiem trzech pierścieni, otrzymanych przez odbicie promieniowania $K\alpha$ od płaszczyzn (111), (113) i (133), wszystkie pozostałe silniejsze pierścienie Ag [odbicia $K\alpha$ od płaszczyzn 2(001), 2(011) i 2(012)], pokrywają się z pierścieniami powstałymi skutkiem odbicia od płaszczyzn siatki $AgBr$: 2(011), 4(001) i 2(013). Na röntgenogramie więc, obok znanych już prążków $AgBr$, można spodziewać się wystąpienia tych trzech pierścieni srebra i zmiany natężenia pierścieni $AgBr$, pokrywających się z silniejszymi pierścieniami Ag .

Początkowo badano preparaty, naświetlone uprzednio światłem dziennym w przeciagu kilku godzin; röntgenogramy takich preparatów wykazywały obecność tylko $AgBr$ i niczem nie różniły się od fotografii emulsji nienaświetlonej, pomimo, iż czas naświetlania dochodził do 30–40 godzin (przy 4 mA prądu w rurze).

Wobec tego zaczęto naświetlać silniej emulsję fotograficzną; po całym szeregu prób fotografia preparatu, naświetlanego przez parę tygodni światłem dziennym, potwierdziła przytoczone wyżej przypuszczenia.

Pomiary kątów ugięcia wykazały, iż poza pierścieniami $AgBr$ wystąpiły dwa nowe bardzo słabe pierścienie, odpowiadające odbiciu promieniowania $K\alpha$ od płaszczyzn (111) i (113) srebra.

Odbicie promieniowania $K\alpha$ od płaszczyzn (133) Ag , naogół słabsze od dwóch poprzednich, nie dało się zauważyć. Stała siatki srebra, obliczona z kątów ugięcia tych dwóch pierścieni, wynosi średnio 4,08 Å (Tabl. III), gdy pomiary Vegarda¹⁾, Scherrera²⁾, Kahlera³⁾ i Mc. Keehana⁴⁾ dają 4,06–4,08 Å dla srebra metalicznego.

Tablica III.

Kąty odbicia $\frac{\delta}{2}$	Wskaźniki płaszczyzn odbijających ($h_1 h_2 h_3$)	Stała siatki a
19°26	(111)	4,065 Å
38°89	(113)	4,090 Å

Stała siatki $AgBr$, obliczona z kątów ugięcia pozostałych pierścieni, wynosi średnio 5,80 Å.

Analiza fotometryczna röntgenogramu emulsji silnie naświetlonej nie pozwoliła stwierdzić ewentualnego wzmocnienia trzech pierścieni $AgBr$,

¹⁾ Vegard L. Phil. Mag. 31, 83, 1916.

²⁾ Scherrer P. Zsigmondy, Kolloidchemie 1920.

³⁾ Kahler H. Phys. Rev. 18, 210, 1921.

⁴⁾ Mc. Keehan, Phys. Rev. 19, 537, 1922.

pokrywających się z pierścieniami Ag , w stosunku do odpowiednich pierścieni emulsji nienaświetlonej (ob. rys. 4).

Jak widać z danych, przytoczonych w tablicy IV, pewne odchylenia pomiędzy wartościami zaczerwień tych pierścieni na jednej i drugiej krzywej leżą w granicach błędów.

Tablica IV.

Emulsja nienaświetlona				Emulsja naświetlona			
Kąty odbicia $\frac{\delta}{2}$	Wskaźniki płaszczyzn odbijających ($h_1 h_2 h_3$)	Prążek odbity	Zaczerwień Z	Kąty odbicia $\frac{\delta}{2}$	Wskaźniki płaszczyzn odbijających ($h_1 h_2 h_3$)	Prążek odbity	Zaczerwień Z
$13^0,88$	2(001) $AgBr$	$K\beta$	0,125	$13^0,98$	2(001) $AgBr$	$K\beta$	0,123
$15^0,41$	2(001) „	$K\alpha$	0,578	$15^0,49$	2(001) „	$K\alpha$	0,500
$19^0,97$	2(011) „	$K\beta$	0,122	$22^0,24$ {	2(011) „	„	0,493
$21^0,98$	2(011) „	$K\alpha$	0,508		2(001) Ag		
$27^0,34$	2(111) „	„	0,222	$27^0,59$	2(111) $AgBr$	„	0,210
$32^0,09$	4(001) „	„	0,110	$32^0,33$ {	4(001) „	„	0,135
$36^0,59$	2(012) „	„	0,221		2(011) Ag		
$40^0,86$	2(112) „	„	0,149	$36^0,76$	2(012) $AgBr$	„	0,226
$48^0,83$	4(011) „	„	0,044	$40^0,83$	2(112) „	„	0,153
$53^0,10$ {	2(003) „	„	0,092	$49^0,03$	4(011) „	„	0,049
	2(122) „			$53^0,23$ {	2(003) „	„	0,082
$57^0,48$	2(013) „	„	0,064		2(122) „		
$62^0,23$ {	2(113) „	„	0,049	$57^0,66$	2(013) „	„	0,070
	„			2(012) Ag			
„	„	„	„	$62^0,34$	2(113) $AgBr$	„	0,043

Natężenia pozostałych pierścieni $AgBr$, wymierzone na podstawie krzywych mikrofotometrycznych emulsyj silnie naświetlonej i nienaświetlonej, są jednakowe w obydwóch przypadkach (por. rys. 4 i tabl. IV).

Natężenia bardzo słabych pierścieni, powstałych skutkiem odbicia promieniowania $K\alpha$ od płaszczyzn (111) i (113) srebra i występujących na kliszy obok pierścieni $AgBr$, nie dało się wymierzyć na krzywej fotometrycznej, gdyż pierścienie te zanadto zlewały się z tłem.

Wobec tego zbadano silniejszy z tych pierścieni [$K\alpha$ (111)] zapomocą fotokomórki potasowej przy użyciu elektrometru kwadrantowego.

Zaczerwienia mierzono co 0,1 mm. Połowiczna szerokość prążka, zmierzona z rozkładu natężeń, wynosiła 0,46 mm. Jak się okazało z dalszych wyliczeń, przeprowadzonych przy badaniu emulsji wywołanej i utrwalonej, rozszerzenie prążka, uwarunkowane przez grubość preparatu, było tego samego rzędu, co ta grubość, wynosiło mianowicie $0,21 \text{ mm} \pm 0,05$. Stąd wynika, iż rozszerzenie, wywołane przez drobnokrystaliczną budowę preparatu, wynosi 0,25 mm.

Obliczając wymiary kryształków ze wzoru Scherrera (5) otrzymano $d=146 \text{ \AA}$.

Szerokość pierścieni $AgBr$ na röntgenogramie emulsji silnie naświetlonej jest uwarunkowana, podobnie jak w obydwóch poprzednich przypadkach, jedynie przez wpływ grubości preparatu.

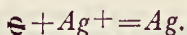
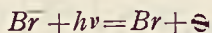
Wartości połowicznej szerokości poszczególnych prążków wahają się w pewnych granicach, nie wykazując żadnej zależności od kąta δ . Dowodzi to, że kryształy $AgBr$ są tego samego rzędu wielkości, co w poprzednich preparatach. Wymiary ich wynosić więc muszą, jak się okaże w dalszym ciągu pracy, przynajmniej kilkaset \AA .

Układ pierścieni, jakie daje naświetlona emulsja, rozkład natężeń pomiędzy poszczególnymi pierścieniami, oraz szerokość pierścieni pozostały te same, co i w emulsji nienaświetlonej, więc budowa $AgBr$ w naświetlonej emulsji nie uległa żadnej zmianie, jedynie obok krystalicznego $AgBr$ wystąpiło krystaliczne srebro.

Jest to bardzo ciekawe zjawisko, że w emulsji fotograficznej — ciele stałym — pojawia się pod wpływem światła metaliczne srebro w swej charakterystycznej postaci krystalicznej.

Według Eggerta i Noddacka¹⁾ zachodzi tutaj w siatce jonowej $AgBr$ reakcja elektronowa, wywołana przez pochłonięcie fotonu ($h\nu$).

Zjawisko elementarne, związane z pochłonięciem jednego fotonu $h\nu$, polega na przeniesieniu jednego elektronu od jonu Br^- do jonu Ag^+ w wyniku więc otrzymujemy atom srebra i atom bromu.



Atomy srebra otrzymane w ten sposób tworzą siatkę zarodka, Br ulatnia się.

Wracając do sprawy naświetlania promieniami Röntgena podczas fotografowania preparatu emulsji nienaświetlonej uprzednio, należy zaznaczyć, że przy fotografowaniu emulsji nienaświetlonej nawet przy bardzo długich czasach naświetlania, dochodzących do 40 godzin, nigdy nie wystąpiły na röntgenogramie pierścienie srebra.

Wystąpiły one dopiero przy fotografowaniu emulsji, naświetlonej światłem dziennym w przeciągu kilkunastu dni.

Gdyby więc nawet oddziaływanie promieni Röntgena na emulsję było takie same jak promieni widzialnych, otrzymanie w emulsji zmian, uchwytnych dla analizy röntgenowskiej, wymagałoby kilkunastu dni naświetlania, tymczasem czas naświetlania nie przewyższał trzydziestu kilku, czterdziestu godzin.

¹⁾ Eggert J. i Noddack W. Naturwissenschaften, str. 57, 1927.

Jednakże badania nad bezpośrednio oddziaływaniem promieni słonecznych i röntgenowskich, stosowanych w niniejszej pracy, na emulsję fotograficzną wykazują, że działanie promieni röntgenowskich jest o wiele słabsze (bezpośrednie zaczernienia przy jednakowym czasie naświetlania są znacznie słabsze, solaryzacja następuje znacznie później i t. d.), więc i oddziaływanie ich na występowanie srebra w emulsji jest słabsze.

Koch i Vogler¹⁾ porównywali röntgenogram nienaświetlonego *AgBr*, otrzymany przez naświetlanie promieniami Röntgena w ciągu 8 godzin nieruchomego preparatu, z röntgenogramem, otrzymanym w przeciągu tego samego czasu, lecz z preparatem co 5 minut zmienianym i nie znaleźli żadnej różnicy. Wobec tego można nie uwzględniać wpływu promieni Röntgena na emulsję nienaświetloną i uważać, że poprzednie założenia są słuszne.

Obecność srebra w emulsji silnie naświetlonej stwierdzono inną jeszcze drogą.

Emulsję bardzo silnie naświetloną, tak samo jak przy poprzednim badaniu, utrwalano, nie wywołując uprzednio.

W ten sposób wymywano *AgBr*, a srebro otrzymane podczas naświetlania, powinno było pozostać.

Istotnie po sfotografowaniu takiego preparatu, otrzymano na kliszy bardzo wyraźne pierścienie srebra.

§ 7. Emulsja wywołana i utrwalona.

Dla zbadania emulsji wywołanej i całkowicie utrwalonej fotografowano preparat takiej emulsji, w celu przekonania się zaś, czy röntgenogram tego preparatu zawiera tylko odbicia od płaszczyzn siatkowych srebra, czy też i jakieś inne, fotografowano w tych samych warunkach cienki (0,2 mm) drucik srebrny.

Z postaci współczynnika strukturalnego dla czternastopunktowej siatki srebra $S = I + e^{i\pi(h_1 + h_2)} + e^{i\pi(h_2 + h_3)} + e^{i\pi(h_3 + h_1)}$ wynika, że przy naświetlaniu srebra mogą nastąpić odbicia wszelkiego rzędu od płaszczyzn siatkowych o wskaźnikach tylko parzystych lub tylko nieparzystych i jedynie odbicia rzędu parzystego od płaszczyzn o wskaźnikach mieszanych.

Pomiary kątów ugięcia na obydwóch röntgenogramach w zupełności potwierdzają te przewidywania, przytem wartości ich są w granicach dokładności pomiaru w obydwóch wypadkach identyczne.

¹⁾ Koch P. P. i Vogler, Ann. d. Phys. 77, 495, 1925.

Dane, dotyczące emulsji wywołanej i utrwalonej są zawarte w tabl. V.

Tablica V.

Średnica pierścieni	Kąty odbicia $\frac{\delta}{2}$	Wskaźniki ła zcz odbijają- cych (h_1, h_2, h_3)	Prą- żek odbity	Natężenie zaobserwowane	Zaczer- nienia Z	Stała siatki a
28,1 mm	17 ⁰ ,13	1(III)	K β	dość silny	0,196	4,122 Å
31,2 „	19 ⁰ ,02	1(III)	K α	bardzo silny	0,733	4,116 Å
32,5 „	19 ⁰ ,81	2(001)	K β	bardzo słaby	—	4,137 Å
36,5 „	22 ⁰ ,25	2(001)	K α	bardzo silny	0,343	4,091 Å
47,3 „	28 ⁰ ,83	2(011)	K β	słaby	0,087	4,111 Å
53,0 „	32 ⁰ ,31	2(011)	K α	bardzo silny	0,346	4,098 Å
56,6 „	34 ⁰ ,50	1(113)	K β	słaby	0,082	4,104 Å
59,5 „	36 ⁰ ,27	2(111)	K β	bardzo słaby	—	4,104 Å
63,6 „	38 ⁰ ,77	1(113)	K α	bardzo silny	0,406	4,102 Å
67,1 „	40 ⁰ ,90	2(111)	K α	dość silny	0,114	4,097 Å
79,0 „	48 ⁰ ,15	1(133)	K β	bardzo słaby	0,062	4,102 Å
81,5 „	49 ⁰ ,68	4(001)	K α	bardzo słaby		4,063 Å
90,9 „	55 ⁰ ,41	1(133)	K α	silny	0,143	4,101 Å
94,5 „	57 ⁰ ,60	2(012)	K α	silny	0,179	4,102 Å
102,2 „	62 ⁰ ,29	1(115)	K β	bardzo słaby	—	4,114 Å
110,7 „	67 ⁰ ,47	2(112)	K α	silny	0,121	4,108 Å

Stała siatki według pomiarów V e g a r d a i M c. K e e h a n a wynosi 4,06—4,08 Å, dla emulsji otrzymano wartość średnią stałej 4,10 Å.

Röntgenogram emulsji wywołanej i utrwalonej podany jest na rys. 5.



Rys. 5.

Krzywa przezroczystości obydwóch röntgenogramów wykazała, iż rozkład natężeń pomiędzy poszczególnymi pierścieniami był w obydwóch przypadkach ten sam.

Można stąd wnioskować, iż substancją krystaliczną, zawartą w emulsji wywołanej i utrwalonej, może być tylko srebro.

Bardzo ciekawą jest kwestja wielkości kryształków Δg w emulsji wywołanej i utrwalonej.

Dla obliczenia wielkości kryształków korzystano ze znanego wzoru Scherrera na połowiczną szerokość prążków (2).

Znając z krzywych fotometrycznych połowiczne szerokości prążków, można z tego wzoru obliczyć Δ . Wartości B dla röntgenogramu emulsji

wywołanej i utrwalonej wyraźnie wzrastają ze wzrostem $\frac{I}{\cos \frac{\delta}{2}}$.

Tablica VI.

Kąty odbicia $\frac{\delta}{2}$	$\frac{1}{\cos \frac{\delta}{2}}$	Wskaźniki płaszczyzn odbij. ($h_1 h_2 h_3$)	Prążek odbity	Połowiczna szerokość prążka B
$38^{\circ}77$	1,283	1(113)	K α	0,498 mm
$40^{\circ}90$	1,323	2(111)	„	0,544 „
$55^{\circ}41$	1,761	1(133)	„	0,594 „
$57^{\circ}60$	1,866	2(012)	„	0,613 „
$67^{\circ}47$	2,610	2(112)	„	0,824 „

Wykres zależności B od $\frac{I}{\cos \frac{\delta}{2}}$ daje linię prostą, która nie przechodzi

jednakże przez początek współrzędnych.

Pochodzi to stąd, że prążki są rozszerzone wskutek wpływu grubości preparatu. Ażeby oddzielić rozszerzenie, wywołane przez grubość preparatu od rozszerzenia, spowodowanego przez jego drobnokrystaliczną budowę, należy tak, jak to czyni Scherrer¹⁾, zastąpić wzór (2) przez następujący:

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\Delta} \cdot \frac{I}{\cos \frac{\delta}{2}} R + d, \quad (5)$$

gdzie d jest właśnie rozszerzeniem prążka, wywołanem przez wpływ grubości preparatu. Wzór ten pozwala z dostatecznym przybliżeniem obliczyć wymiary kryształów.

¹⁾ Scherrer P. Zsigmondy, Kolloidchemie 1920.

Wartości $z \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\Delta} R$ oraz d można wyliczyć metodą najmniejszych kwadratów z danych, wyrażających zależność pomiędzy B i $\frac{I}{\cos^2 \delta}$. Znając wartości współczynnika $z \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\Delta} R$ można obliczyć stąd Δ , a z wartości d można ocenić wpływ grubości preparatu.

Opierając się na obliczonych przy pomocy krzywej przezroczystości wartościach B , wyliczono metodą najmniejszych kwadratów współczynniki prostej.

Dla obliczeń tych użyto pierścieni o większych kątach ugięcia, podanych w tablicy VI. Wpobliżu tych pierścieni tło jest słabiej zaczernione, dzięki czemu wyraźniej występuje zależność linjowa B od $\frac{I}{\cos^2 \delta}$

Otrzymano następujące wartości współczynników:

$$z \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\Delta} R = 0,23 \pm 0,02 \text{ (mm)},$$

$$d = 0,21 \pm 0,05 \text{ (mm)}.$$

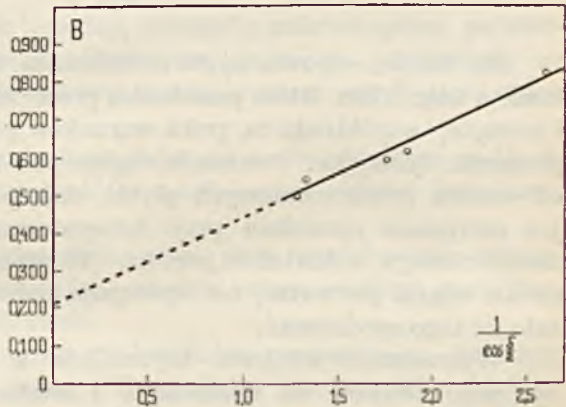
Wykres prostej $B = 0,23 \frac{I}{\cos^2 \delta} + 0,21$ znajduje się na rys. 6.

Wartość Δ , obliczona z tych danych, wynosi $149 \text{ \AA} \pm 18 \text{ \AA}$. Rozszerzenie, wywołane przez grubość preparatu, równe jak się okazuje $0,21 \text{ mm}$, jest rzędu grubości preparatu.

Ponieważ badamy w danym przypadku zjawisko sumaryczne, więc można stąd wnioskować, że przeciętne wymiary kryształków srebra w emulsji naświetlonej, wywołanej i utrwalonej, wynoszą około 150 \AA .

Z pomiarów, przytoczonych wyżej, wynikałoby, iż średnia wielkość kryształków, tworzących się bezpośrednio w emulsji naświetlonej bardzo silnie, jest tego samego rzędu, co i w emulsji wywołanej i utrwalonej.

Nieprzewidziany ten wynik nie daje się narazie wytłumaczyć.



Rys. 6.

Obliczeń wielkości kryształków z połowicznej szerokości prążków dokonywali Koch i Blunck¹⁾ oraz Koch i Vogler²⁾, którzy badali również emulsję fotograficzną³⁾.

Wyniki ich, dotyczące badania emulsji nienaświetlonej i bardzo silnie naświetlonej, są naogół zgodne z osiągnięciami w niniejszej pracy. Otrzymali oni jednak bardzo szerokie pierścienie i w związku z tym wymiary kryształków, znalezione przez nich, okazały się znacznie mniejsze, rzędu 25 Å.

Należy zwrócić uwagę, że autorowie ci umieszczali preparat pośrodku komory walcowatej w postaci płytki o grubości 0,23 mm i powierzchni 4,5 mm². Rozpatrzenie warunków geometrycznych w tym układzie prowadzi do wniosku, że pierścienie, otrzymane w ten sposób, są znacznie rozszerzone skutkiem kształtu preparatu. Dotyczy to zwłaszcza pierścieni, odpowiadających niewielkim kątom ugięcia.

W istocie röntgenogram, załączony przy niniejszem, otrzymany przy użyciu preparatu emulsji nienaświetlonej, umocowanej w postaci płytki pośrodku komory walcowatej, potwierdza wyżej poczynione uwagi (rys. 7).



Rys. 7.

Pierścienie, odpowiadające promieniom, ugiętym pod niewielkimi kątami, a więc takim, które przechodzą przez całą grubość płytki, są szerokie i rozmyte; współdziała tu, prócz warunków geometrycznych, również i rozproszenie dyfuzyjne. Promienie, ugięte pod dużymi kątami, odbite wstecz od warstw powierzchniowych płytki, dają pierścienie wąskie, takie same, jak otrzymane uprzednio przy fotografowaniu tego samego preparatu, umieszczonego w kształcie pręcika. W płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wiązki pierwotnej nie występują żadne pierścienie, jak zresztą należało się tego spodziewać.

Wyznaczanie wielkości kryształków w takich warunkach nie może być więc uważane za miarodajne i trudno zgodzić się z twierdzeniem

1) Koch P. P. i Blunck R. Ann. d. Phys. 77, 477, 1925.

2) Koch P. P. i Vogler. Ann. d. Phys. 77, 495, 1925.

3) Wyniki, przytoczone w niniejszej pracy, zostały otrzymane przed ogłoszeniem pracy Kocha i Voglera.

Kocha, że wpływ grubości preparatu na szerokość pierścieni nie przekracza u niego 1%.

Jak widać z załączonych w pracy Kocha i Voglera fotografii, były one wykonane, wbrew danym, znajdującym się w pracy, nie przy użyciu komory walcowej lecz w komorze płaskiej. Uwagi, uczynione powyżej, stosują się i w tym przypadku.

§ 8. Wpływ czasu naświetlania oraz czasu wywoływania na emulsję fotograficzną.

Badano również wpływ czasu wywoływania oraz czasu naświetlania na emulsję fotograficzną.

W celu zbadania wpływu czasu wywoływania, rozcinano naświetlony film na dwie części: jedną z nich wywoływano bardzo krótko, drugą całkowicie i utrwalano je.

Otrzymane w ten sposób emulsje fotografowano w identycznych warunkach, stosując ten sam czas naświetlania.

Dla emulsji słabo wywołanej otrzymano słabe pierścienie, dla całkowicie wywołanej pierścienie te były natomiast bardzo wyraźne:

Fotografie tego rodzaju powtórzono kilkakrotnie, przyczem otrzymano wyniki zgodne.

Świadczyłoby to, że przy krótkim czasie wywoływania działanie wywoływacza ogranicza się do warstwy powierzchniowej, nie sięga w głąb; zostaje zaatakowana tylko niewielka ilość ziaren, a więc wytwarza się niewielka ilość kryształów i zbyt mała ilość powierzchni odbijających, aby dać intensywne prążki.

Eggert i Noddack¹⁾ podają fotografie mikroskopowe, potwierdzające powyższe przypuszczenia, ilustrujące stopniowe przesuwanie się działania wywoływacza w głąb warstwy emulsji w miarę przedłużania czasu wywoływania.

Zwraca uwagę fakt, że szerokość prążków jest w obydwóch przypadkach ta sama, świadczyłoby to, że wielkość kryształków jest również jednakowa w obydwóch emulsjach.

Według wszelkiego prawdopodobieństwa przy wywoływaniu tworzą się zatem kryształy, które, narastając, osiągają pewną wielkość graniczną, niezależną od dalszego wywoływania.

Dla zbadania wpływu czasu naświetlania, naświetlano światłem dziennym dwa kawałki tego samego filmu, jeden bardzo słabo (słabym światłem rozproszonym), drugi zaś silnie; następnie wywoływano je jednocześnie całkowicie i utrwalano.

¹⁾ Eggert J. i Noddack W. Naturwissenschaften, str. 57, 1927.

Röntgenogramy tych emulsyj wykazują bardzo wyraźną siatkę srebra, przyczem pierścienie w obydwu przypadkach są tej samej szerokości. Natomiast natężenie pierścieni jest o wiele silniejsze dla emulsji silnie naświetlonej.

Możnaby stąd wnioskować, że już przy słabym naświetlaniu tworzy się dostateczna ilość zarodków srebra, ażeby przy całkowitem wywołaniu dać wystarczającą ilość powierzchni odbijających dla otrzymania pierścieni o dość znacznem natężeniu. Przy silniejszym naświetlaniu ilość srebra w emulsji wywołanej i utrwalonej rośnie, co powoduje wzrost natężenia pierścieni.

Jednakowa w obu przypadkach szerokość pierścieni pozwala wnosić, że wielkość kryształków srebra, uginających promienie Röntgena, w granicach dokładności naszego pomiaru, nie zależy od czasu naświetlania. Ze zwiększeniem tego czasu wzrasta więc jedynie ilość kryształków srebra.

§ 9. Wyniki.

1. Wypracowano metodę badania emulsji fotograficznej, przy użyciu promieni Röntgena, pozwalającą na otrzymanie ostrych pierścieni Debye'a - Scherrera.

2. Stwierdzono, że $AgBr$ w emulsji fotograficznej ma budowę krystaliczną i wykazuje siatkę identyczną z siatką bromku srebra, otrzymanego bezpośrednio ze składników.

3. Stwierdzono z pomiaru fotometrycznego szerokości prążków, że wielkości kryształków $AgBr$ w emulsji nienaświetlonej i naświetlonej bardzo silnie są tego samego rzędu wielkości, a mianowicie tak duże, że rozszerzenie prążków, wywoływane przez drobnokrystaliczną budowę ciała badanego, staje się niedostrzegalnym.

4. Stwierdzono, iż w emulsji bardzo silnie naświetlonej występuje w obrazie utajonym srebro w postaci krystalicznej, przyczem przeciętna wielkość jego kryształków, obliczona według wzoru Scherrera, jest rzędu 150 \AA . Fakt ten pozostaje w zgodzie z teorią obrazu utajonego, podaną przez Lüppa - Crajera.

5. Stwierdzono, iż w emulsji silnie naświetlonej i utrwalonej znajduje się jedynie srebro krystaliczne (co również potwierdza teorię Lüppa - Crajera).

6. Stwierdzono, że wielkość kryształków srebra w emulsji bardzo silnie naświetlonej, wywołanej i utrwalonej jest tegoż rzędu, co wymiary kryształków zarodzi w obrazie utajonym (około 150 \AA).

7. Stwierdzono, że wielkość kryształków srebra emulsji wywołanej i utrwalonej, odgrywających rolę decydującą przy uginaniu promieni Röntgena, nie zależy od czasu wywoływania. Podczas wywoływania kryształki już w pierwszych chwilach procesu osiągają pewną wielkość, która przy

dalszem wywoływaniu nie ulega wzrostowi; czas wywoływania wpływa jedynie na ilość kryształków.

8. Stwierdzono, iż emulsje, poddane naświetleniu bardzo słabemu i bardzo silnemu, wykazują po wywołaniu i utrwaleniu ten sam rząd wielkości kryształków srebra; wzrost czasu naświetlania powoduje zwiększenie ilości kryształków.

Panu Profesorowi S. Pińkowskiemu, pod którego kierownictwem wykonałam tę pracę, składam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki, udzielane mi podczas pracy i za życzliwość, którą mi stale okazywał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 20 lipca 1927.

Henryk Jeżewski.

Wpływ rtęci na widmo ciągłe wodoru.

Influence des vapeurs du mercure sur le spectre continu d'hydrogène.

S o m m a i r e.

Lors de l'étude de l'influence d'hydrogène sur certaines parties du spectre du mercure dans l'ultraviolet on a observé la présence du spectre continu d'hydrogène. Le fait était intéressant en égard à plusieurs hypothèses récentes, comme l'hypothèse de Blackett et Franck¹⁾, Schüller et Wolf²⁾ et d'autres.

Schüller et Wolf affirment que, pendant l'association de deux atomes en une molécule H_2 dans un champ électrique, l'énergie cinétique des atomes ainsi que l'énergie de dissociation se transforment en énergie rayonnante, donnant le spectre évidemment continu.

On peut donc écrire $h\nu = D + R_{cin}$. Posant $R_{cin} = 0$, on obtient la fréquence limite du spectre du côté des grandes longueurs d'onde $\nu_{lim} = \frac{D}{h}$; d'après la valeur de ν_{lim} on peut calculer le potentiel de dissociation.

Schüller et Wolf voient l'affirmation de cette hypothèse dans le fait de la variation de l'intensité relative du spectre continu en présence de vapeurs de certains métaux. Ces auteurs ont constaté qu'en présence de vapeurs de métaux tels que *Ca*, *Zn*, *Cd*, *Mg*, dont le potentiel de résonance est plus élevé que le potentiel de dissociation d'hydrogène, le spectre continu devient plus intense, relativement aux raies d'hydrogène, que dans l'hydrogène pur. Ces auteurs expliquent les différences observées dans l'extension du spectre continu dans le cas de l'hydrogène pur et dans celui de mélange d'hydrogène et des vapeurs des métaux par le fait de la formation des hydrures des métaux; il en résulterait que les atomes d'hy-

¹⁾ P. M. S. Blackett und J. Franck, *ZS. f. Phys.* 34, 389, 1925.

²⁾ K. Schüller und K. L. Wolf, *ZS. f. Phys.* 33, 42, 1925; *ZS. f. Phys.* 35, 477, 1926.

drogène ne peuvent pas gagner l'énergie cinétique plus considérable par les chocs multiples.

Les différences dans la répartition d'intensité s'expliquent selon Schüller et Wolf par divers rendements de chocs, suivis de dissociation, avec les atomes des métaux dans les divers états d'excitation. Dans le cas de la vapeur de *Ca* les auteurs n'ont pas observé des changements tels que ceux mentionnés ci-dessus — d'où résulterait la nonexistence d'hydrure du calcium.

L'auteur a pu observer certains faits intéressants, concernant cette question, pendant le travail poursuivi dans un but différent.

La fig. 1 représente le schéma de l'appareil utilisé. Les décharges passaient dans le tube *R* rempli d'un mélange d'hydrogène et de vapeur de *Hg*; la pression d'*H* pouvait être modifiée dans les limites de 1 à 40 mm et la température portée jusqu'à 800° C. L'intensité de courant de décharge était mesurée à l'aide d'une croix thermoélectrique. Les photographies des spectres, obtenues au moyen d'un spectrographe avec l'optique en quartz, ont été étudiées à l'aide d'un microphotomètre enregistreur de Moll.

L'expérience montre que lorsque la densité de la vapeur de *Hg* s'élève (par le chauffage), l'intensité du spectre continu diminue; cette influence est d'autant plus considérable que la pression de l'hydrogène est plus grande. Pour obtenir le spectre continu intense il est nécessaire de refroidir énergiquement le tube, p. ex. avec un mélange réfrigérant.

Les divers modes d'excitation (transformateur, décharges condensées, transformateur de Tesla) peuvent donner, malgré les différences d'aspect de la décharge, le spectre continu de la même intensité, répartition et extension, mais chacun d'eux exige un refroidissement convenable.

Les courbes microphotométriques (voir fig. 3) montrent la distribution continue d'intensité sans aucune trace de changement plus ou moins brusque au voisinage d'une raie quelconque de *Hg*, même au voisinage de la raie de résonance λ 2 537 Å.

L'extension dans la partie ultraviolette du spectre est probablement limitée par l'absorption du quartz (la sensibilisation des plaques photographiques par l'huile de transformateur et l'augmentation du temps d'exposition permettent d'obtenir le noircissement même dans la région de λ 1 900 Å).

Du côté des grandes longueurs d'onde le spectre atteint λ 5 000 Å (quand le tube est refroidi).

Duffendack et Compton¹⁾ ont démontré que la dissociation de l'hydrogène par les décharges électriques est plusieurs fois plus

¹⁾ O. S. Duffendack and K. T. Compton, Phys. Rev. (2) 23, 583, 1924.

forte en présence des vapeurs du Hg que dans l'hydrogène pur. La recombinaison en molécules H_2 croît nécessairement de la même façon.

Grâce à la construction spéciale du tube, la décharge, choisissant le chemin le plus court, „se serre“ contre les parois; ceci facilite l'adsorption des atomes d'hydrogène sur les parois du tube, surtout quand le tube est refroidi ¹⁾. Les atomes fixés sur les parois perdent de l'énergie cinétique et ne peuvent plus émettre le spectre continu d'une étendue plus grande.

Dans ces conditions selon l'hypothèse de Schüller et Wolf on devrait s'attendre à une augmentation de l'intensité du spectre continu avec le chauffage du tube. Les spectrogrammes obtenus montrent le contraire.

Quand la pression de l'hydrogène est petite, le chauffage du tube est presque sans l'influence sur l'intensité du spectre continu. Ce fait s'explique simplement: l'hydrogène étant pratiquement complètement dissocié, l'augmentation de la pression des vapeurs de Hg ne change pas d'une façon sensible le degré de dissociation.

Le fait que les divers modes d'excitation n'exigent pas le même degré de refroidissement pour obtenir le spectre continu d'intensité sensiblement la même est probablement lié aux différences d'échauffement des électrodes de mercure par ces décharges; c'est la pression de la vapeur de Hg qui constitue le facteur décisif.

Les faits semblent montrer que l'intensité du spectre continu dépend surtout du degré de dissociation de H_2 (et non pas de la grandeur du champ électrique), et cela dans le sens contraire de celui qui résulterait de l'hypothèse de Schüller et Wolf.

Selon cette hypothèse le spectre continu d'hydrogène pris sous une faible pression doit montrer en présence des vapeurs de Hg une chute d'intensité au voisinage de la raie de résonance λ 2 537 Å. Les courbes microphotométriques (fig. 3) n'en montrent aucune trace (la chute de la seconde courbe au voisinage de λ 2 900 Å est amenée par la présence des bandes d'hydrure de mercure).

Cette partie des considérations de Schüller et Wolf est également en désaccord avec d'autres faits; en chimie on admet l'existence d'hydrure de calcium CaH_2 stable, quelques uns des auteurs, comme Mullikan, supposent l'existence du composé CaH en s'appuyant sur l'analyse des spectres des bandes. Les chocs des molécules ou des atomes d'hydrogène avec les atomes de Ca peuvent donc donner des molécules d'hydrure, comme dans le cas d'autres métaux. En conséquence

¹⁾ R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) 102, 1, 1922. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. 113, 199, 1924.

l'interprétation de Schüler et Wolf des différences dans la répartition d'intensité du spectre continu en présence des vapeurs des métaux serait difficilement soutenable.

D'après l'hypothèse de ces auteurs l'extension du spectre continu vers le côté des grandes longueurs d'onde dépend du potentiel de dissociation. On obtient de cette façon la valeur de 2,5 V . Or, il semble résulter des dernières recherches de Witmer¹⁾ que le potentiel de dissociation de l'hydrogène est voisin de 4 V , ce qui est tout-à-fait conforme aux résultats obtenus auparavant par Langmuir²⁾ et Isnardi³⁾. Ainsi, non seulement l'hypothèse de Schüler et Wolf, mais aussi la possibilité admise par ces auteurs de dissociation des molécules d'hydrogène par les atomes excités de Ca paraît être incertaine.

Les résultats des expériences présentés ici permettent de conclure que l'hypothèse de Schüler et Wolf sous la forme actuelle ne permet pas d'expliquer l'émission du spectre continu de l'hydrogène.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 23 juillet 1927.

§ 1. Wstęp.

Podczas badań nad widmami rtęci w nadfiolecie zaszła potrzeba zbadania między innymi wpływu wodoru na zauważone zjawiska. Na spektrogramach, otrzymanych przy fotografowaniu widm wzbudzanych w mieszaninie wodoru i par rtęci, występował obszar ciągły o dość znacznym natężeniu, pochodzący najwyraźniej od wodoru, gdyż rtęć daje pasma ciągłe znacznie węższe. Występowanie widma ciągłego wodoru w danych warunkach doświadczalnych było interesujące ze względu na szereg wyjaśniających jego powstawanie hipotez, które zostały wysunięte w ostatnich latach.

I tak hipoteza Blacketta i Francka⁴⁾, zmieniona następnie przez Francka i Jordana⁵⁾, przypisuje emisję widma ciągłego przemianie H_2 pobudz. $\rightarrow H + H$, która zachodzi wtedy, gdy stan końcowy pobudzonej i promieniującej cząsteczki H_2 zawiera więcej

¹⁾ Enos E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. 12, 238, 1926.

²⁾ I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 37, 417, 1915.

³⁾ T. Isnardi, ZS. f. Elektrochem. 21, 405, 1915.

⁴⁾ P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. 34, 389, 1925.

⁵⁾ J. Franck und T. Jordan, Anregung der Quantensprünge durch Stöße, Berlin, 1926.

energji, niż tego wymaga dysocjacja. Wówczas dysocjacja zachodzi, a nadmiar energii zostaje zamieniony w części na energję kinetyczną odbiegających od siebie atomów, w części zaś zostaje wypromieniowany, dając widmo oczywiście ciągłe.

Z drugiej strony Schüller i Wolf¹⁾, badając widma wyładowań elektrycznych w parach metali z domieszką wodoru, dochodzą do wniosku, że widmo ciągłe wodoru powstaje przy łączeniu się atomów na cząsteczkę kosztem ich energii kinetycznej i energii dysocjacji, o ile połączenie zachodzi w polu elektrycznym.

Wreszcie szereg badaczy przypisuje emisję widma ciągłego cząsteczkom H_3 , względnie jonom H_3^+ .

Omówimy nieco bliżej prace Schüllera i Wolfa.

Autorowie ci przeprowadzali wyładowania przez pary *Li, Na, K, Mg, Ca, Zn i Cd* z domieszką wodoru, używając zmienionej przez nich katody Paschena. Ażeby odróżnić wzbudzenie przez zderzenia elektronowe od wzbudzenia przez zderzenia drugiego rodzaju rozważali stosunek $\frac{a}{b}$ (natężenie jarzenia się wewnątrz katody) prążków Balmera.

Okazało się przytem, że w obecności pary *Ca* widmo ciągłe wodoru ma w stosunku do $H\beta$ większe natężenie, niż w czystym wodorze; w obecności par *Na, K i Li* widmo ciągłe nie występuje wcale; w obecności par *Cd, Zn i Mg* widmo ciągłe różni się znacznie rozkładem natężenia od takiegoż widma czystego wodoru.

Autorowie wyjaśniają opisane zjawiska w następujący sposób:

Elektrony o prędkości większej niż $10 V$ są w danych warunkach doświadczalnych rzadkie, jak to wynika z linii iskrowych metali i z serii Balmera. Widmo ciągłe wodoru może być przeto wzbudzone niemal wyłącznie przez zderzenia drugiego rodzaju ze wzbudzonymi atomami tych metali, których potencjał rezonansowy wynosi co najmniej $2,9 V$ (*Ca*) i wystarcza do zdysocjowania cząsteczek wodoru. Wzbudzone atomy *Na, K i Li* nie dysocjują wodoru, gdyż ich potencjały rezonansowe są mniejsze od $2,9 V$, wobec czego widmo ciągłe nie występuje. Powstałe obojętne atomy wodoru łączą się z powrotem na cząsteczki, przy czem energja dysocjacji i względna energja kinetyczna atomów zamieniają się na energję promienistą, o ile połączenie zachodzi w polu elektrycznym.

Proces ten można ująć w następujące równanie: $h\nu = D + R_{kin}$. W założeniu $R_{kin} = 0$ otrzymujemy długofalową granicę widma: $\nu_{gran} = \frac{D}{h}$, skąd wypada wartość potencjału dysocjacji w granicach od $2,6$ do $2,9 V$.

¹⁾ H. Schüller und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. 33, 42, 1925; ZS. f. Phys. 35, 477

W stronę krótkich fal widmo ciągle sięga 1700 \AA , do czego potrzebna jest względna energia kinetyczna atomów, odpowiadająca co najmniej 4 V . Tę energję otrzymują atomy przez zderzenia drugiego rodzaju, często wielokrotne, ze wzbudzonymi atomami wodoru lub metali.

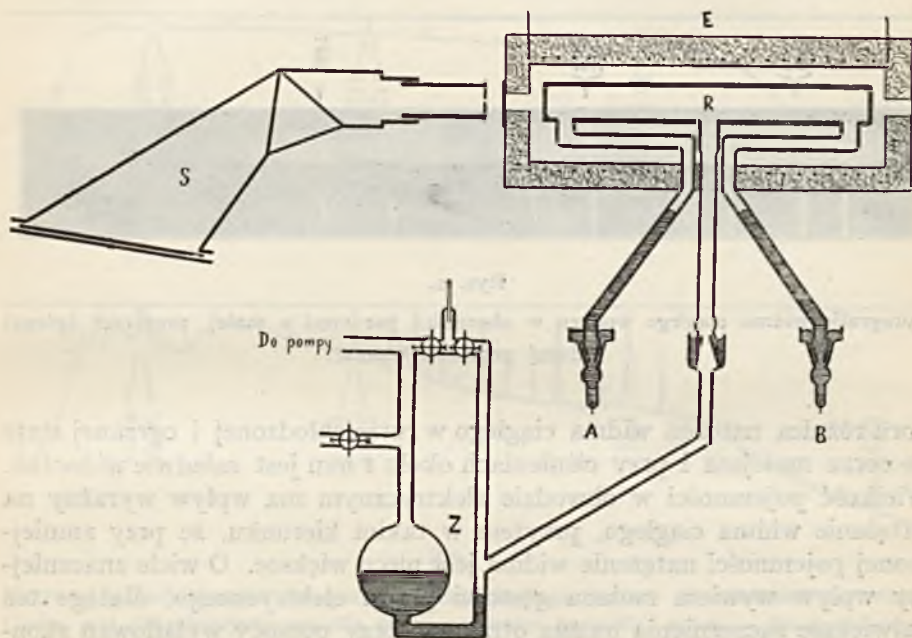
Wydażność zderzeń drugiego rodzaju jest tem większa, jak wiadomo, im mniej energia wzbudzonego atomu różni się od energii dysocjacji; dlatego też w obecności pary *Ca* widmo ciągle występuje silniej, niż w czystym wodorze (drugi potencjał rezonansowy *Ca* — $2,9 \text{ V}$, potencjał *H α* *L y m a n a* — $10,2 \text{ V}$), nie różniąc się zresztą rozkładem, ani rozciągłością. W przypadku pary *Cd* obydwa potencjały rezonansowe wchodzą w grę; wydażność zderzeń z cząsteczkami wodoru jest jednak dla każdego inna, a jednocześnie następane zderzenia z atomami prowadzą do tworzenia się wodoru kadmu, którego obecność można poznać po odpowiednich pasmach. „Otrzymujemy tedy — powiadają autorowie — widmo ciągle, które wykazuje silny spadek natężenia przed prążkiem rezonansowym 3261 \AA , kończąc się przed drugim prążkiem rezonansowym 2289 \AA ”. Podobnie rzecz się ma w przypadku pary *Zn*. Wreszcie w przypadku pary *Mg*, gdzie tylko drugi potencjał rezonansowy ma wystarczającą wielkość ($4,3 \text{ V}$ odp. 2853 \AA), widmo ciągle rozciąga się do 3000 \AA .

W pracy niniejszej podano kilka wniosków, wynikających z rozpatrzenia spektrogramów badanego widma rtęci, na których występował również obszar ciągły, jakoteż fotografij umyślnie dokonanych dla badania widma ciągłego, o ile to było możliwe ze względu na pomyślaną dla innych celów aparaturę.

§ 2. Metoda doświadczalna.

Użytą aparaturę przedstawia rys. 1. Rura kwarcowa *R* z okienkami płaskorównoległymi posiadała trzy rurki boczne, z których dwie skrajne, zamknięte zapomocą dotartych korków szklanych *A* i *B* w wtopionych drucikami platynowymi, były wypełnione częściowo rtęcią służącą za elektrody; trzecia rurka służyła do odpompowywania rury, względnie do wprowadzania wodoru, przenikającego przez rurkę palladową, rozgrzaną w płomieniu palnika *B u n s e n a*. Ciśnienie wodoru, mierzone różnicą wysokości słupów rtęci w zamknięciu rtęciowym *Z*, zmieniano od 1 mm do 40 mm (odp. temp. pokojowej), temperaturę rury zmieniano aż do 800° C w przybliżeniu zapomocą ogrzewania w piecyku elektrycznym *E*, lub gazowym; wysokość temperatury obliczano ze zmiany ciśnienia, jak bowiem widać z rysunku, rura może być traktowana jako termometr gazowy o stosunkowo znacznej pojemności martwej, co uwzględniano, wprowadzając odpowiednią poprawkę. Prężność pary rtęci

w rurze mogła być zmieniana przez ogrzewanie, względnie oziębianie rtęciowych elektrod, i zależała oczywiście także od temperatury samej rury (stan niestateczny, wobec ciągłej destylacji rtęci do środkowej rurki bocznej). Do wzbudzenia świecenia używano transformatora Tesli, wyładowań skondensowanych baterji kondensatorów i zwykłego transformatora, dającego napięcie 10 000 V. Aby usunąć wpływ gęstości



Rys. 1.

prądu sprowadzono jego natężenie do stałej wartości zapomocą termokrzyża połączonego z galwanometrem, przez zmianę natężenia prądu w obwodzie pierwotnym. Pojemność zmieniano przez włączanie różnej liczby kondensatorów (od 1 do 6). Widma fotografowano przy pomocy spektrografu kwarcowego *F u e s s a* oraz spektrografu szklanego *S*, obydwu o znacznej dyspersji, na kliszach „*O p t a*” *L u m i è r e*’a, uczulanych dla zdjęć w dziedzinie widzialnej zapomocą pinaflawolu. Wszystkie klisze naświetlano i wywoływano w jednakowy sposób.

§ 3. Wyniki.

Otrzymane spektrogramy wskazują, że widmo ciągłe występuje ze znacznym natężeniem przy dużych ciśnieniach wodoru tylko wtedy, gdy rura jest wydatnie chłodzona, to znaczy, gdy prężność pary rtęci

w rurze jest niewielka, co uwidoczni się przez słabe występowanie widma rtęci. W miarę wzrostu temperatury widmo ciągle słabnie, a jednocześnie natężenie widma rtęci zwiększa się. Do niemal całkowitego zniszczenia widma ciągłego wystarcza w wielu wypadkach ogrzanie elektrod przez same wyładowania i jednocześnie ogrzanie rury, zapobiegające skraplaniu się destylującej z elektrod rtęci. W miarę zmniejszania ciśnienia wo-



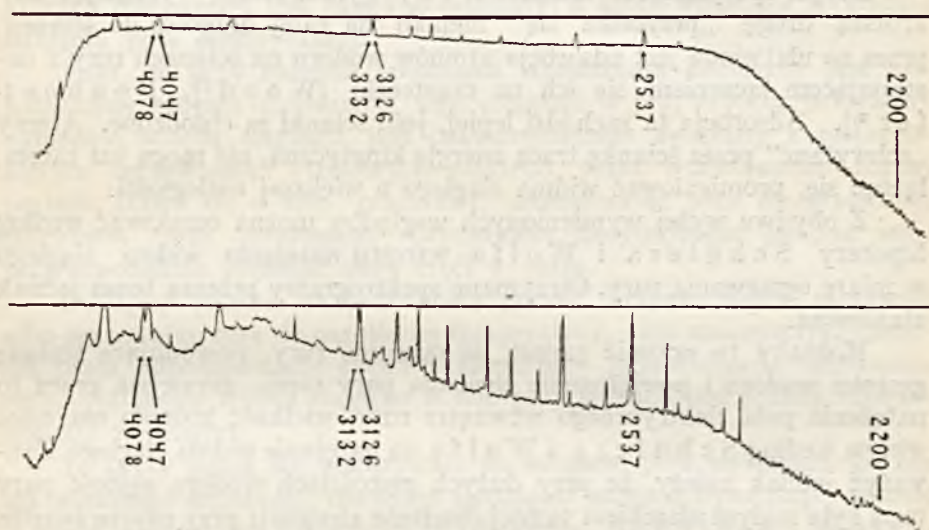
Rys. 2.

Fotografie widma ciągłego wodoru w obecności par rtęci o małej prężności (górna) i dużej prężności (dolna).

doru różnica natężeń widma ciągłego w rurze chłodzonej i ogrzanej staje się coraz mniejsza i przy ciśnieniach około 1 mm jest zaledwie widoczna. Wielkość pojemności w obwodzie elektrycznym ma wpływ wyraźny na natężenie widma ciągłego, przytem w takim kierunku, że przy zmniejszonej pojemności natężenie widma jest nieco większe. O wiele znaczniejszy wpływ wywiera zmiana gęstości prądu elektrycznego, dlatego też największe zaczernienia można otrzymać przy pomocy wyładowań skondensowanych, gdzie chwilowe natężenia prądu mogą osiągać bardzo znaczną wartość. Przy dużych ciśnieniach wodoru konieczne jest stosowanie dość wysokich napięć, aby prąd przechodził przez gaz; wyładowanie jest wtedy możliwe przy użyciu transformatora Tesli i daje świecenie w kształcie szerokiej smugi niebieskiej, nie wykazującej żadnej budowy. Wyładowania skondensowane dają wąski „sznurek“ różowy z bardzo cienką obwódką zielonkawą, otoczony aureolą niebieską; wreszcie prąd transformatora daje świecenie niebieskie uwarstwione.

Rozkład natężeń w widmie ciągłym nie ulega znaczniejszym zmianom; załączone krzywe fotometryczne, otrzymane zapomocą samopiszącego mikrofotometru termoelektrycznego Molla, nie wykazują również żadnego nagłego spadku natężenia w sąsiedztwie jakiegokolwiek prążka rtęci, a nawet w pobliżu rezonansowego prążka λ 2 537 Å (spadek natężenia na drugiej z tych krzywych w pobliżu λ 2 900 Å jest spowodowany przez kończące się w tem miejscu pasma wodoru rtęci). Zaczernienie zmniejsza się stopniowo w sposób ciągły w miarę posuwania się ku falom

krótkim. Związana ze spadkiem natężenia rozciągłość widma ograniczona jest prawdopodobnie dzięki pochłanianiu kwarcu; istotnie, z jednej strony, można stwierdzić, iż widmo kończy się w obszarze, gdzie kończą się również porównawcze widma iskrowe *Cu*, *Al* i *Ni*, obfitujące w prążki o małej długości fali, — z drugiej strony, przez powiększenie czasu na-



Rys. 3.

Krzywe przezroczystości fotografii widma ciągłego wodoru w obecności par rtęci. Górna jest charakterystyczna dla małej prężności pary *Hg*, dolna — dla dużej prężności pary *Hg*.

światlania można rozciągłość widma powiększyć, a przez uczulenie klisz olejem transformatorowym można otrzymać ślady zaczernienia w pobliżu 1900 \AA . Drobne różnice w rozciągłości, występujące na nieuczulonych kliszach przy normalnym czasie naświetlania są widocznie związane z większym lub mniejszym natężeniem całego widma, zależnie od warunków wzbudzenia.

W stronę fal długich widmo ciągłe dosięga $\lambda 5000 \text{ \AA}$, gdy rura jest chłodzona; granica ta przesuwa się w miarę ogrzewania i mija $H\beta$ nie dochodząc jednak do $H\gamma$. Serja *Balmera* i widmo wielolinjowe występują zawsze obok widma ciągłego; natężenie ich rośnie ze wzrostem natężenia widma ciągłego. Wyjątek stanowią widma, otrzymane zapomocą wyładowań skondensowanych, gdzie serja *Balmera* występuje wyjątkowo silnie. Zawsze pojawiają się również pasma wodorowo-rtęciowe, przyczem natężenie ich rośnie w miarę ogrzewania rury.

§ 4. Dyskusja wyników.

i. Jak wykazali Duffendack i Compton¹⁾ dysocjacja wodoru przy wyładowaniach w mieszaninie wodoru i pary rtęci jest kilkakrotnie (do 10 razy) większa, niż przy wyładowaniach w czystym wodorze. Oczywiście wzrasta wtedy i ilość połączeń $H + H \rightarrow H_2$.

Dzięki specjalnemu kształtowi rury wyładowanie, wybierając najkrótszą drogę, „przyciska się” niejako na całej długości do ścianek, przez co ułatwiona jest adsorbcja atomów wodoru na ścianach rury z następującym łączeniem się ich na cząsteczki [Wood²⁾, Bonhoeffer³⁾]. Adsorbcja ta zachodzi lepiej, jeśli ścianki są chłodzone. Atomy „schwytane” przez ściankę tracą energię kinetyczną, nie mogą już zatem, łącząc się, promieniować widma ciągłego o większej rozległości.

Z obydwu wyżej wymienionych względów można oczekiwać według hipotezy Schülera i Wolfa wzrostu natężenia widma ciągłego w miarę ogrzewania rury. Otrzymane spektrogramy przeczą temu jednak stanowczo.

Możnaby tu uczynić zarzut, że ogrzanie rury, powodujące zmianę gęstości wodoru i powiększenie ciśnienia pary rtęci, zmniejsza przez to natężenie pola elektrycznego wewnątrz rury, wielkość którego ma mieć wpływ według Schülera i Wolfa na natężenie widma ciągłego. Zauważyć jednak należy, że przy dużych gęstościach wodoru gęstość pary rtęci była małym ułamkiem tamtej (badanie absorbcji przy użyciu światła płonącego magnezu, dającego ciągłe widmo nadfioletowe, nie wykazało ani śladu pasma absorbcyjnego przy $\lambda 2539 \text{ \AA}$), gęstość zaś wodoru, jak wykazuje prosty rachunek, mogła się zmieniać w granicach kilku %. Najlepszą zaś wskazówką będzie fakt, że tak w rurze chłodnej, jak ogrzanej, konieczne jest użycie transformatora Tesli do zapalenia i podtrzymania wyładowania, z czego można wnioskować, że droga swobodna elektronów w obu przypadkach jest mała, natężenie pola — duże; niewielkie zaś zmiany jego nie mogą wpływać w tak znacznym stopniu, jak to uwidoczniają fotografie widm.

Przy niskich ciśnieniach wodoru ogrzanie rury jest niemal bez wpływu na natężenie widma ciągłego. Ten fakt tłumaczy się nader prosto: wodór jest wówczas praktycznie całkowicie zdysocjowany, zwiększenie ciśnienia pary rtęci nie zmienia więc dostrzegalnie stopnia dysocjacji.

O wpływie pola elektrycznego na widmo ciągłe trudno jest coś powiedzieć ze względu na niemożność zbadania jego wielkości. Można jednak mniemać, że natężenie widma ciągłego nie stoi w żadnym stosunku

¹⁾ O. S. Duffendack and K. T. Compton, Phys. Rev. (2) 23, 583, 1924.

²⁾ R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) 102; 1, 1922. Phil. Mag. (6) 44, 538, 1922.

³⁾ K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chemie. 113, 199, 1924.

do wielkości pola elektrycznego, założenie bowiem, że pole elektryczne umożliwia promieniowanie przy łączeniu się atomów na cząsteczki, założenie oparte wyłącznie na fakcie, że widmo ciągłe występuje zawsze tam, gdzie istnieje pole elektryczne, oraz na analogji, zbyt zresztą dalekiej, do wpływu pola elektrycznego na widma seryjne, wydaje się nader sztuczne. Nie od rzeczy będzie tu wskazać na widma ciągłe chemiluminescencji, których mechanizm jest zapewne podobny, a które wcale nie wymagają istnienia pola elektrycznego.

Fakt, że przy różnych sposobach wzbudzenia konieczny jest niejednakowy stopień chłodzenia, aby osiągnąć w przybliżeniu jednakowe natężenie widma ciągłego, jest prawdopodobnie związany z niejednakowym ogrzewaniem rtęciowych elektrod przez wyładowania różnej postaci; łatwo się o tem przekonać, umieszczając przy nieogrzewanej piecykiem rurze termometr. Czynnikiem decydującym jest tu więc prawdopodobnie prężność pary rtęci w rurze.

Dodajmy jeszcze, że jednakową gęstość wodoru można otrzymać albo ogrzewając rurę do określonej temperatury, albo zmniejszając ciśnienie przez odpompowanie części wodoru przy jednoczesnym chłodzeniu rury. Natężenie widma ciągłego w obu przypadkach jest jednak inne — większe w drugim.

Te fakty zdają się wskazywać, że wielkość pola elektrycznego nie ma większego znaczenia, decyduje natomiast stopień dysocjacji, jednak w sensie przeciwnym, niż wynika to z hipotezy Schülera i Wolfa.

2. Jak wspomniano, widmo ciągłe wodoru okazuje we wszystkich przypadkach jednakowy rozkład natężeń bez zmian natężenia przy którymkolwiek prążku rtęci. Można spróbować zdać sprawę z tego faktu, posługując się hipotezą Schülera i Wolfa.

Zderzenie cząsteczki wodoru z wzbudzonym atomem *Ca* prowadzi, według tych autorów, do dysocjacji, na którą zużywa się całkowicie energia atomu *Ca*. Dopiero szereg następnych zderzeń powstałych atomów wodoru ze wzbudzonymi atomami *Ca* daje atomom wodoru znaczną energję kinetyczną, dzięki czemu rozciągłość i rozkład natężeń widma ciągłego jest taki sam, jak w czystym wodorze. W obecności par *Cd*, *Zn* i *Mg* pierwsze zderzenie jednocześnie dysocjuje cząsteczkę wodoru i dostarcza powstałym atomom energję kinetyczną, każde bowiem następne zderzenie prowadzi do utworzenia wodorków metali. Stąd pochodzi inny rozkład natężeń (niejednakowa wydajność zderzeń z atomami metali w różnych stanach kwantowych), niż w czystym wodorze, oraz inna rozciągłość, ograniczona oczywiście przez prążki rezonansowe odpowiednich metali.

Zastosujmy te same rozważania do przypadku mieszaniny *Hg* i *H₂*. Atom wodoru, powstały dzięki zdysocjowaniu cząsteczki przez wzbud-

dzony atom rtęci (przeważnie w stanie 2^1P_1) może zderzyć się następnie: 1. z cząsteczką wodoru, 2. z atomem rtęci, 3. z atomem wodoru. Pierwszą z tych możliwości można odrzucić dla niskich ciśnień wodoru, gdyż ten ostatni jest wtedy praktycznie całkowicie zdysocjowany i prawdopodobieństwo takiego zderzenia jest niezmiernie małe. W drugim przypadku utworzy się wodorek rtęci i nastąpi emisja odpowiednich pasm, względnie, jeśli atom rtęci był nieodkształcony, nastąpi zderzenie quasi-sprężyste bez znaczenia dla niniejszych rozważań. W trzecim przypadku nastąpi emisja widma ciągłego, ograniczonego przez prążek 2537 \AA , niekiedy przez prążek 1849 \AA (wydajność zderzeń dysocjujących na pewno mniejsza), połączona z emisją prążków wodorowych, o ile drugi atom wodoru był wzbudzony — i tu widać, że hipoteza Schülera i Wolfa doprowadza do wniosku sprzecznego z doświadczeniem, bowiem, jak już zaznaczono wyżej, żadnego spadku natężenia w pobliżu 2537 \AA nie obserwowano.

Ta część rozważań Schülera i Wolfa jest niezgodna również i z innymi faktami, autorowie nie uwzględniają bowiem istnienia trwałego wodorku wapnia CaH_2 . Niektórzy badacze, jak np. Mullikan, na zasadzie obserwowanych pasm przypuszczają też istnienie związku CaH . Zderzenia więc cząsteczek, czy atomów wodoru z atomami Ca prowadzą do utworzenia się wodorku, jak zderzenia z atomami innych metali, wobec czego upada tłumaczenie przez Schülera i Wolfa różnic w rozkładzie natężeń obserwowanych widm.

3. Zgodnie z badaniami dawniejszemi [Carst¹⁾] okazuje się, że długofalowa granica widma ciągłego nie ma stałego położenia, jakby to wynikało z hipotezy Schülera i Wolfa, lecz przesuwa się przy zmianie warunków. Gdyby nawet przypuścić, że przesunięcie jest pozorne, wskutek zmiany natężenia całego widma (na brzegu mamy spadek natężenia), to w każdym razie o potencjale dysocjacji będzie decydować największa obserwowana rozległość widma. Otrzymuje się więc potencjał $2,5 V$, odpowiadający 5000 \AA . Tymczasem z ostatnich badań optycznych Witmera²⁾ zdaje się wynikać, że potencjał dysocjacji wodoru wynosi około $4 V$, co stoi w zgodzie z dawniejszemi, na termochemicznej drodze otrzymanymi, wynikami Langmuira³⁾ i Isnardiiego⁴⁾. W tem oświetleniu nie tylko hipoteza Schülera i Wolfa jest poważnie zakwestjonowana, ale również możliwość przyjętej przez nich dysocjacji wodoru przez wzbudzone atomy Ca . Aby sprawę rozstrzygnąć należałoby wykonać doświadczenie analogiczne do

¹⁾ A. Carst, Ann. d. Phys. (4) 75, 665, 1924.

²⁾ Enos E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. 12, 238, 1926.

³⁾ I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 37, 417, 1915.

⁴⁾ T. Isnardi, ZS. f. Elektrochem. 21, 405, 1915.

doświadczenia *Cario i Francka*¹⁾, używając pary *Ca* zamiast pary rtęci. Wówczas możnaby też może, używając kilku odpowiednio dobranych metali, określić dość ściśle granice, w których zawiera się potencjał dysocjacji wodoru.

§ 5. Streszczenie wyników.

Przeprowadzono doświadczenia nad wpływem rtęci na widmo ciągłe wodoru, o ile pozwalała na to aparatura, przeznaczona do innych celów. W wyniku tych doświadczeń okazało się, iż:

1. obecność pary metalu i związane z nią zwiększenie stopnia dysocjacji wodoru zmniejsza natężenie widma ciągłego;

2. podane przez *Schülera i Wolfa* wyjaśnienie rozkładu natężenia w widmie ciągłym wodoru w obecności par metali nie odpowiada rzeczywistości; w obecności pary *Hg* rozkład jest zawsze jednakowy i nie wykazuje żadnych zmian w pobliżu rezonansowego prążka $\lambda \approx 537 \text{ \AA}$.

3. potencjał dysocjacji wodoru, obliczony z długofalowej granicy widma ciągłego w myśl poglądów *Schülera i Wolfa*, posiadałby wartość 2,5 *V*, o wiele mniejszą od wartości uzyskanych innymi bardziej pewnymi metodami.

Otrzymane wyniki pozwalają wnioskować, że hipoteza *Schülera i Wolfa* nie nadaje się do wyjaśnienia powstawania widma ciągłego wodoru.

Kierownikowi Zakładu, P. Prof. Dr. *S. Pieńkowskiemu* również i na tem miejscu składam serdeczne podziękowanie za życzliwość, jaką mnie otaczał, oraz za liczne cenne wskazówki, których mi zechciał łaskawie udzielać.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 23 lipca 1927.

¹⁾ *G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. II, 161, 1922.*

A. Jabłoński.

O widmach absorbcji i fluorescencji pary kadmu.

Sur les spectres d'absorption et de fluorescence de la vapeur de cadmium.

Sommaire.

L'auteur a mis en évidence une nouvelle bande d'absorption et de fluorescence de la vapeur de cadmium dans l'ultraviolet extrême. Il a étudié les conditions de l'apparition de ces bandes et leur rapport avec la fluorescence à spectre de raies¹⁾.

La méthode expérimentale, utilisée par l'auteur, était la même que la méthode élaborée précédemment par M. Kapuściński²⁾.

La bande d'absorption.

Pour étudier l'absorption l'auteur s'est servi de la lumière des étincelle-bimétalliques de *Cu* et *Ni*, ou de *Cu* et *Ag*. La fig. 1 représente une photographie du spectre d'absorption d'une couche de 5 cm d'épaisseur de la vapeur saturante de cadmium à la température de 700°C. Il a employé des plaques, sensibilisées pour l'ultraviolet extrême par la méthode de Duclaux et Jeantet³⁾. La bande *I* représente la bande précédemment connue qui se développe au voisinage de la raie de résonance λ 2289 Å ($1^1S - 2^1P$); la bande *II* est la bande nouvelle. Elle s'étend de λ 2140 Å environ à la région des longueurs d'onde plus courtes que 1990 Å. Le maximum est placé au λ 2112 — 2116 Å.

¹⁾ W. Kapuściński, *Nature* 116, 863, 1925; C. R. des séances de Soc. Pol. Phys. VIII, 5, 1927; Bull. de l'Acad. Pol. 1927; ZS. für Phys. 41, 214, 1927. A. D. Power, Phys. Rev. 26, 762, 1925.

²⁾ W. Kapuściński, l. c.

³⁾ Journ. de Phys. II, 156, 1921.

Dans la vapeur saturante de *Cd* à 600° C et dans nos conditions expérimentales la bande en question est encore imperceptible; aux températures plus élevées l'absorption augmente d'une façon continue et assez rapidement (on a étudié l'absorption de la vapeur saturante de *Cd* pour des températures allant jusqu'à 800° C).

La bande de fluorescence.

Vers 600° C la vapeur saturante commence à montrer une étroite bande de fluorescence dans l'ultraviolet lointain; la bande de fluorescence (non pas la bande d'absorption) cesse d'être perceptible aux températures plus élevées (700° C environ).

La fluorescence la plus intense se manifeste aux temp. 620, 625° C. Elle se présente sous la forme d'une bande continue, située entre 2110 Å et 2140 Å (voir fig. 2).

La fig. 3 montre la courbe microphotométrique de l'opacité de la photographie de cette bande de fluorescence, obtenue au moyen du microphotomètre de Koch-Goos. On voit qu'elle montre une dissymétrie assez accentuée; elle présente notamment une inclinaison plus forte dans la partie correspondant aux plus grandes longueurs d'onde (l'absorption, intervenant dans la vapeur de *Cd* a une grande influence sur l'allure de la courbe observée). Le maximum du noircissement se trouve vers λ 2128 Å.

L'intensité de la fluorescence est particulièrement forte, si la lumière excitatrice contient de raies intenses, situées dans la région de maximum d'absorption de la bande mentionnée ci-dessus (étincelle aux électrodes en *Cu*, *Ni*, *Ag*); néanmoins on a pu montrer que les ondes plus courtes l'excitent également, mais son intensité est alors très faible (par ex. la raie *Al* 1990 Å).

La fluorescence de raies.

L'auteur a démontré que l'émission du triplet $2^3P_{0,1,2} - 2^3S$ qui apparaît dans le spectre de fluorescence est liée avec l'absorption de la lumière excitatrice de la bande λ 2150 Å — 1990 Å sus-mentionnée. Pour écarter du faisceau excitateur cette région du spectre, on s'est servi, comme filtre, d'une couche mince d'une solution aqueuse d'éthylène — diamine. Son absorption est mise en évidence par la photographie de la fig. 4; on y voit que c'est seulement la lumière de la région de la bande d'absorption dans l'ultraviolet lointain (fig. 1, II) (les ondes plus courtes, que λ 2195 Å de *Cd*) qui est absorbée, l'affaiblissement de la lumière de la région de la bande voisine (fig. 1, I) est imperceptible. Les spectres de fluorescence excités au moyen du faisceau ainsi filtré ne montrent pas des raies λ 4800 Å,

4678 Å (voir fig. 5). Ayant constaté que la lumière de toutes les sources qui possèdent des raies dans la région mentionnée excite la fluorescence de raies (on a constaté, contrairement à M. Power, au moyen d'un spectrographe, qu'une étincelle aux électrodes en *Cu*, l'excite également) on peut en déduire que la *region spectrale d'excitation de la fluorescence de raies se trouve dans la région de la bande d'absorption décrite plus haut.*

En tenant compte du travail de M. Kapuściński on a constaté que:

1) le rapport du rendement d'excitation du triplet $2^3P_{0,1,2} - 2^3S$ et de la bande de fluorescence dans l'ultraviolet lointain, croît notablement avec l'augmentation de la température (la bande de fluorescence disparaît vers 700° C), et

2) les ondes plus courtes (p. ex. la raie *Al* λ 1990 Å) excitent plus fortement la fluorescence de raies que la bande dans l'ultraviolet extrême; les ondes plus longues renforcent relativement la fluorescence dans la bande mentionnée.

La raie de résonance λ 3261 Å, $1^1S - 2^3P_1$, est évidemment excitée toujours en même temps que le triplet $2^3P - 2^3S$; mais, comme l'a montré M. Kapuściński, l'émission de la raie 3261 Å peut être excitée également par les ondes situées au voisinage de 2300 Å (dans la région de la bande 2260 Å — 3050 Å).

En excitant la fluorescence par la lumière monochromatique (les raies *Cd* λ 2573 Å et λ 2749 Å, isolées au moyen d'un monochromateur en quartz), l'auteur a pu démontrer, que la région active ne s'étend pas jusqu'à 2573 Å; la fig. 6 II représente le spectre de fluorescence excité par la raie 2573 Å de *Cd*. On voit que la raie λ 3261 Å n'apparaît pas, tandis que les bandes de fluorescence ultraviolette et visible apparaissent distinctement¹⁾ (les spectres de *Cd*, fig. 6 I et fig. 2 excités par la lumière d'étincelle de *Cd*, et *Cu-Fe* contiennent la raie de résonance).

Ces faits permettent de conclure, que la région d'excitation de la raie de résonance *ne coïncide pas avec la région d'excitation de fluorescence de bandes* qui s'étend aux λ inférieures à 2800 Å (au-dessous de 3100 Å pour la fluorescence visible); l'opinion actuelle²⁾, d'après laquelle la raie de résonance accompagnerait toujours la fluorescence à spectre de bandes paraît ne pas correspondre à la réalité.

¹⁾ Sur le cliché de M. Kapuściński qui excitait la fluorescence par la raie de *Mg* 2800 Å, à côté de très fortes bandes de fluorescence n'apparaît qu'une très faible trace de la raie de résonance. Selon toute probabilité, nous avons ici à faire avec un autre mode d'excitation de cette raie, due peut-être aux chocs de deuxième espèce.

²⁾ P. Pringsheim, *Handb. der Phys.* XXIII p. 524, 1926.

La partie moins réfrangible de la bande dans l'ultraviolet (2260 Å — 3050 Å) se présente sous la forme d'une suite des bandes secondaires; la distance entre ces bandes diminue du côté des ondes courtes (voir fig. 6). Leur point de convergence se trouve à peu près vers λ 2500 Å. Si la molécule absorbe un photon de cette longueur d'onde, elle devient instable, son énergie d'oscillation devient égale à l'énergie de dissociation (voir p. ex. Franck und Jordan¹⁾). Les ondes plus courtes produiraient donc la dissociation de la molécule. Conformément aux faits cités ci-dessus, la vapeur de Cd éclairée par le groupe des raies voisines de 2300 Å, devrait produire la dissociation de la molécule Cd₂. Un des atomes serait excité et pourrait émettre la raie de résonance 3261 Å (1¹S—2³P₁). La dissociation n'aurait pas lieu dans la région des bandes secondaires. Au delà du point de convergence, on observe l'absorption et la fluorescence continue avec un maximum dans le domaine de la raie de résonance λ 2289 Å (1¹S—2¹P).

Dans la région encore plus réfrangible se trouve la bande en question.

On peut rendre compte de l'existence de cette bande en admettant l'existence des quasi-molécules de Born et Franck.

Cette bande serait liée avec le passage „interdit“ 1¹S—2³S, comme les deux autres — avec les passages 1¹S—2³P₁ et 1¹S—2¹P. On sait que pendant les chocs les passages interdits peuvent avoir lieu. A l'appui de ce point de vue on peut citer p. ex. les chocs électroniques.

Si la somme d'énergie du photon absorbé et d'énergie cinétique relative des atomes entrant en collision suffit à déplacer l'électron de l'orbite 1¹S sur 2³S, une raie quelconque du triplet 2³P_{0,1,2}—2³S et la raie de résonance 1¹S—2³P₁, peuvent être émises. Dans d'autres cas la quasi-molécule émet la lumière de la bande de fluorescence. Les faits décrits plus haut sont en accord avec cette hypothèse. Cependant, il est difficile d'expliquer la position des maxima d'absorption et de fluorescence. La position du maximum d'absorption de la nouvelle bande au voisinage de la raie de Cd λ 2116 Å qui ne semble appartenir à aucune série, n'a pas pu être discutée à cause du manque de données.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 4 octobre 1927.

¹⁾ I. Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, 1926, p. 254.

§ I. Wstęp.

Znane obecnie rodzaje fluorescencji ¹⁾ w parze *Cd* można zebrać w następującej tabliczce.

	Fluorescencja prążkowa	Fluorescencja pasmowa
Fluorescencja występująca w obszarze wzbudzenia	1. Promieniowanie rezonansowe ²⁾ 2. Zjawisko F ü c h t b a u e r a ³⁾ . 3. Fluorescencja prążkowa, pojawiająca się przy naświetlaniu pary <i>Cd</i> światłem prążków obcych, leżących w dziedzinie pasm absorbcji [reemisja prążków obcych ¹⁾ ³⁾].	4. Fluorescencja pasmowa leżąca w obszarze pasm absorbcji ¹⁾ ⁴⁾ , pojawiających się przy większych gęstościach pary w pobliżu prążków rezonansowych (pasmo przy prążku rezonansowym 2289 Å od 2260 Å do 3050 Å i wąskie pasmo przy prążku rez. 3261 Å).
Fluorescencja występująca poza obszarem wzbudzenia	5. Fluorescencja prążkowa ³⁾ , leżąca poza obszarem pobudzenia [np. emisja 1-ej trójki II-ej serji pobocznej ($2^3P_{0,1,2} - 2^1S$), prążka rezonansowego ($1^1S - 2^3P_1$), 1-ej trójki I-ej serji pobocznej i niektórych innych].	6. Pasmo fluorescencji widzialnej ⁵⁾ (od 5100 Å do 3800 Å).

Znany jest natomiast jeden tylko rodzaj pasm absorbcyjnych — pasm związanych z prążkami absorbcji [z prążkami rezonansowymi: ($1^1S - 2^1P$) — 2288,79 Å i ($1^1S - 2^3P_1$) — 3261,17 Å]. Szczególną uwagę zwraca nigdy poprzednio nie obserwowana fluorescencja prążkowa, wykryta przez K a p u ś c i ń s k i e g o i niezależnie od niego przez A. P o w e r a; polega ona na pojawianiu się we fluorescencji 1-ej trójki II-ej serji pobocznej [($2^3P_0 -$

¹⁾ Całokształt zjawisk fluorescencji w parze *Cd* podany jest w pracach p. W. K a p u ś c i ń s k i e g o, Spr. i Pr. P. T. F. VIII, 5, 1927 i Bull. de l'Acad. Pol. r. 1927.

²⁾ A. T e r e n i n, ZS. für Phys. 31, 26, 1924.

³⁾ W. K a p u ś c i ń s k i, Nature 116, 863, 1925, ZS. für Phys. 41, 214, 1927 i A. D. P o w e r, Phys. Rev. 26, 762, 1925.

⁴⁾ S. v. d e r L i n g e n, ZS. für Phys. 6, 403, 1921.

⁵⁾ W. K a p u ś c i ń s k i, Nature 116, 170, 1925; Spr. i Pr. P. T. F. V, 51, 1925.

2^3S) — 4678,4 Å, ($2^3P_1 - 2^3S$) — 4800,1 Å i ($2^3P_2 - 2^3S$) — 5086,1 Å] przy pobudzeniu światłem niektórych obcych iskry. W niektórych przypadkach wstawienie w bieg promieni wzbudzających fluorescencję płytki kwarcowej grubości 2 cm lub zmiana zogniskowania tych promieni powodowała zanik fluorescencji prążkowej. To nasunęło K a p u ś c i ń s k i e m u myśl, iż obszar pobudzenia fluorescencji prążkowej leży w dalekim nadfiolecie. W wyniku niniejszych badań ustalono istnienie pasma absorpcji w dalekim nadfiolecie, odpowiedzialnego za wzbudzenie fluorescencji prążkowej, jak również pasma f l u o r e s c e n c j i, leżącego w tejże dziedzinie, co wspomniane pasmo absorpcji.

Pasma posiada charakter inny, niż znane dotychczas w parze kadmu, nie jest ono bowiem związane z żadnym prążkiem absorbcyjnym¹⁾.

§ 2. Technika eksperymentalna.

Naczynka kwarcowe z kadmem (przeważnie w postaci walców o podstawach z płytek płasko równoległych) przygotowane były w sposób, wypracowany poprzednio przez K a p u ś c i ń s k i e g o. W celu usunięcia ze ścianek naczynka gazów zaadsorbowanych ogrzewano je w ciągu 4—5 dni w piecu elektrycznym do temperatury 700⁰—800⁰ C, utrzymując w nich stale próżnię i wypompowując co pewien czas gazy wydzielone; następnie wdestylowywano do naczynka nieco kadmu („purissimum“ Kahlbauma), poprzednio trzykrotnie przedestylowanego w próżni. Zachowano przytem wszystkie środki ostrożności poprzednio stosowane przez p. K a p u ś c i ń s k i e g o. Naczynko, odcięte płomieniem tlenowogazowym (próby odcięcia łukiem elektrycznym dały wyniki gorsze) umieszczano w celu badania absorpcji i fluorescencji w piecu elektrycznym. Piece elektryczne były robione z grubego drutu nichromowego (śr. 0,9 mm); całkowity opór użytego drutu wynosił 1—1,5Ω; za źródło prądu do pieca służył transformator, dający napięcie od 15 do 30 V; temperaturę pieca — dochodziła ona do 1000⁰ C — mierzono zapomocą termopary — platyna i stop platyny z rodem. Wiązka światła skondensowanej iskry, pobudzająca fluorescencję, przechodziła w kierunku osi naczynia walcowatego, przenikając do wnętrza przez płytki płaskorównoległe; obiektyw spektrografu, którego oś była ustawiona prostopadle do wiązki naświetlającej, nie obejmował płaskich okienek cylinderka, przesłoniętych poza tem jeszcze ścianami pieca. Ustawienie takie pozwoliło uniknąć wpływu światła rozproszonego bez uciekania się do użycia specjalnych przesłonek wewnątrz pieca.

¹⁾ W widmie iskry Cd występuje w tej dziedzinie jedynie słaby prążek 2116 Å, nieprzyporządkowany seryjnie; o jego związku z omawianem pasmem nic jeszcze nie możemy powiedzieć, prócz tego, że leży on w dziedzinie maximum absorpcji.

Do badań absorpcji i fluorescencji w krańcowym nadfiolecie używano klisz Alfa — Ultra Rapid lub Lumière — Grands Instantanés, uczulonych na skrajny nadfiolet metodą Duclaux i Jeantet¹⁾; metoda ta polega na pokrywaniu emulsji kliszy warstwą fluoryzującego przy naświetlaniu oleju transformatorowego. Promienie niezdolne zaczernić kliszę nieuczuloną z powodu zbyt silnego pochłaniania przez warstwę żelatyny, wzbudzają jednak fluorescencję niebieską oleju transformatorowego, która powoduje zaczernienie kliszy w miejscu naświetlanem. Dla otrzymania bardzo cienkich i równomiernych warstewek oleju, kąpano kliszę w bardzo rozcieńczonym roztworze oleju w benzynie; na uczulonych tym sposobem kliszach otrzymywano zapomocą spektrografu kwarcowego prążki do 1970 Å i ślady jeszcze bardziej krótkofalowych.

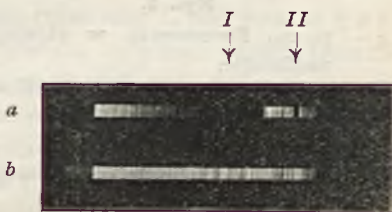
§ 3. P a s m o a b s o r b c j i.

Do badania absorpcji używano za tło światła iskry miedziowo-niklowej lub srebrowo-miedziowej; iskry te, bijące pomiędzy elektrodami z dwu różnych metali, dają w skrajnym nadfiolecie znaczne zagęszczenie prążków (ob. rys. 1). Badania przeprowadzono w temperaturach od 500° do 800° C.

Warstwa pary kadmu o grubości 5 cm zaczyna dostrzegalnie pochłaniać dziedzinę 2000 Å — 2125 Å w temperaturze około 700° C. Pasma przy prążku rezonansowym 1^1S-2^1P rozwija się natomiast już w temperaturach niższych. Na rys. 1 a mamy fotografię widma absorpcji pary Cd w temperaturze 700° C.

Porównyując widma a i b widzimy oprócz silnie rozwiniętego, znanego dawniej pasma I, wąskie pasmo II. Maximum absorpcji przypada w pobliżu 2112 Å — 2116 Å. Pasma to rozciąga się w stronę fal krótkich do granic przepuszczalności kwarcu [z powodów, przytoczonych w następnym paragrafie (§ 4), możemy stwierdzić, że pasmo sięga fal krótszych od λ 1990 Å]; w stronę fal dłużych intensywne pochłanianie sięga λ 2140 Å.

Badania Kapuścińskiego, wykonane z rurą absorbcyjną 60 cm długości, nie tylko potwierdziły otrzymane tu wyniki, lecz dały możliwość stwierdzić, że pasmo sięga do 2150 Å w stronę fal dłużych. Są ponadto podstawy do przypuszczenia, że pasmo rozciąga się jeszcze dalej (do 2195 Å) — można bowiem zaobserwować słabe ślady fluore-



Rys. 1.

¹⁾ Journ. de Phys. II, 156, 1921.

scencji widzialnej pary Cd przy wzbudzeniu monochromatycznym prądkiem Cd 2195 Å¹⁾, co wskazywałoby, że światło o tej długości fali jest pochłaniane przez parę Cd .

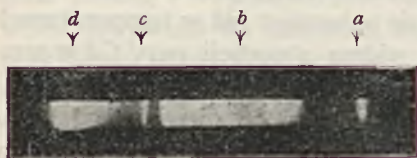
§ 4. Pasma fluorescencji.

Naświetlając parę kadmu światłem iskry miedziovej, otrzymano na fotografii widma fluorescencji ślady pasemka w dziedzinie 2130 Å; spostrzeżenie to posłużyło za punkt wyjścia badań, będących celem niniejszej pracy.

Słabe natężenie wykrytego pasma fluorescencji stwarzało znaczne trudności w jego badaniu. Ponieważ względnie gruba warstwa kwarcu soczewek używanych mogła znacznie osłabić krótkie fale, pobudzające fluorescencję tego pasma, zmieniono więc sposób naświetlania, usuwając zupełnie soczewki; iskrę przysunięto bardzo blisko do okienka w piecu elektrycznym; okienko to służyło jednocześnie za diafragmę do wyodrębnienia wiązki naświetlającej. Z drugiej strony, przez zastosowanie klisz uczulonych na krańcowy nadfiolet udało się otrzymać silniejsze zaczernienia przy znacznie skróconym czasie ekspozycji (z 14 g. na 2 g. 30 min.).

a) Obszar wzbudzenia.

Najsilniej wzbudza rzezone pasmo światło isker, posiadających bogate widmo w dziedzinie λ 2110 do 2120 Å, t. zn. w dziedzinie silnego pochłaniania w omówionem w § 3 pasmie absorbcji (iskra miedziova, niklowa i srebrova), słabiej iskry: kadmowa, cynkowa i glinowa.



Rys. 2.

- a — pasmo fluorescencji w skrajnym nadfiolecie,
- b — pasmo fluorescencji nadfiołkowej (2260—3050 Å),
- c — prądek rezonansowy 3261 Å,
- d — pasmo fluorescencji widzialnej (3800—5100 Å).

Rys. 2 przedstawia fotografię widma fluorescencji pary Cd przy pobudzeniu światłem iskry miedziovej; d i b są to mocno przeeksponowane pasma fluorescencji widzialnej (wykrytej przez Kapuścińskiego) i nadfiołkowej (wykrytej przez van der Lingena), c — prądek rezonansowy Cd ($1^1S-2^3P_1$) i początek pasemka przy tym prądku, a — pasmo

fluorescencji w skrajnym nadfiolecie. Ponieważ iskra glinowa posiada pomiędzy 2000 Å i 2200 Å jedynie bardzo słabe prądky, więc wzbudzać fluorescencję mogą jedynie prądek λ 1990 Å i ewentualnie prądky bardziej krótkofalowe, np. λ 1930 Å; z faktu tego możemy wyprowadzić wniosek, że pasmo pochłaniania rozciąga się co najmniej do λ 1990 Å. Porównyując podane tu wyniki z wynikami prac ogłoszonymi poprzednio²⁾, możemy stwierdzić,

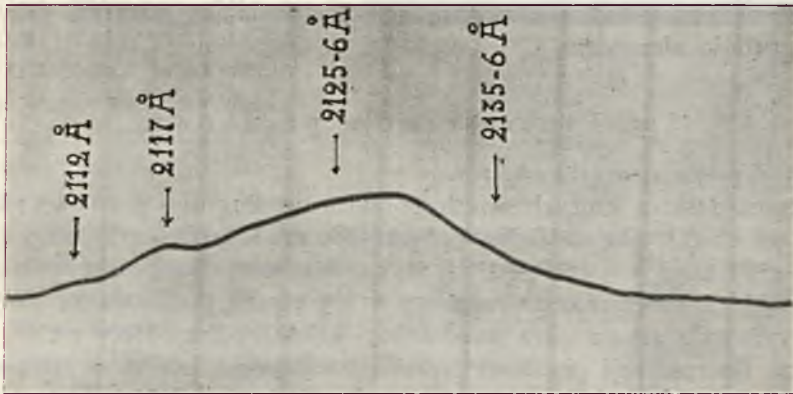
¹⁾ W. Kapuściński, l. c.

²⁾ W. Kapuściński, l. c.

że fale krótsze od λ 2000 Å wzbudzają słabiej pasmo fluorescencji w krańcowym nadfiolecie, znacznie natomiast wydajniej fluorescencję prążkową, o czym będzie mowa niżej.

b) *Obszar temperatur w którym obserwowano fluorescencję.*

Fotografje widm fluorescencji, robione w różnych temperaturach¹⁾, wykazały, że obszar temperatur, w których występuje fluorescencja w skrajnym nadfiolecie, jest bardzo wąski. Przy 500° C fluorescencja nie daje się



Rys. 3.

jeszcze zaobserwować, widocznie z powodu zbyt słabej absorpcji światła wzbudzającego; w temperaturze 800° C fluorescencja ta już znika²⁾). Pasma fluorescencji wyraźnie występuje od 600° C do 700° C, najsilniej — około 620—630° C, pomimo, iż absorbcja w temperaturze 620° C jest jeszcze b a r d z o s ł a b a (patrz § 3). Wyjaśnienia zjawiska znikania pasma fluorescencji w skrajnym nadfiolecie przy temperaturach wyższych tylko częściowo należy poszukiwać w absorbcji światła fluorescencji przez parę Cd; główną przyczyną jest, jak się zdaje, przesunięcie wydajności fluorescencji na korzyść fluorescencji prążkowej; byłoby to w zgodzie z obserwacjami K a p u ś c i ń s k i e g o („zacieranie się różnic indywidualnych w zdolności pobudzenia w miarę podnoszenia się temperatury, np. powyżej 850° C“³⁾).

c) *Postać pasma i jego położenie.*

Obserwacje subiektywne zdawały się wskazywać na ciągłość omawianego pasemka i jego niesymetrię; w celu bliższego wyznaczenia charakteru pasma, kliszę sfotometrowano za pomocą mikrofotometru fotoelektrycznego Kocha-Goosa, stosując 52-krotne powiększenie. Rys. 3 przedstawia krzywą

¹⁾ Para pozostawała nasyconą.

²⁾ Absorbcja natomiast stale wzrasta.

³⁾ W. K a p u ś c i ń s k i, Spr. i Pr. P. T. F. VIII, 44, 1927.

mikrofotometryczną, która wskazuje, iż pasmo fluorescencji rozciąga się od 2100 Å (w przybliżeniu) do 2144 Å. Maximum natężenia leży w pobliżu 2128 Å. Pasma ma postać niesymetryczną; mamy dość nagły spadek natężenia w stronę fal długich i łagodny w stronę fal krótkich. Postać krzywej nie odpowiada oczywiście istotnemu rozkładowi natężeń, ponieważ światło fluorescencji, przechodząc przez warstwę pary *Cd*, zostaje częściowo pochłonięte (zwłaszcza w krótkofalowej części widma fluorescencji); w celu zmniejszenia wpływu absorpcji na obserwowaną postać pasma przepuszczano wiązkę światła pobudzającego przy samej ścianie, przez którą fotografowano fluorescencję; w tych warunkach pochłaniająca warstwa pary *Cd* miała grubość nieznaczną.

§ 5. Fluorescencja prążkowa.

a) *Trójka widzialna.*

Przegląd iskier, których światło pobudza (według *Kapucińskiego i Powera*) trójkę widzialną kadmu [$5086,1 \text{ \AA} - (2^3P_2 - 2^3S)$, $4800,1 \text{ \AA} - (2^3P_1 - 2^3S)$, $4678 \text{ \AA} - (2^3P_0 - 2^3S)$] wykazał, że wszystkie te iskry posiadają silne prążki w dziedzinie omówionego w § 3 pasma pochłaniania. Wyjątkiem wydawała się tu iskra miedziowa, która według *Powera*¹⁾ nie wzbudza fluorescencji prążkowej, posiada natomiast prążki w rzeczonym obszarze; dla sprawdzenia, wykonano fotografię widma widzialnego, wzbudzonego przez iskrę miedziową. Otrzymano na kliszy (w sprzeczności z *Powerem*) bardzo wyraźnie trójkę widzialną.

Stwierdzono zatem, że wszystkie (użyte dotychczas) iskry, posiadające prążki w dziedzinie omawianej, wzbudzają fluorescencję prążkową.

Dla stwierdzenia, że obecność prążków w omawianej dziedzinie jest konieczna do otrzymania we fluorescencji trójki widzialnej, należało tę dziedzinę usunąć z wiązki światła pobudzającego. Zastosowanie jako filtru płytki kwarcowej 1 cm grubości okazało się niewystarczającym — płytka jedynie osłabiała światło tej dziedziny, a tem samem tylko osłabiała trójkę widzialną. Należało więc wybrać taki filtr, któryby, nie osłabiając prawie światła z dziedziny sąsiedniego pasma nadfioletowego (pasma *b* rys. 2), całkowicie pochłaniał światło z dziedziny pasma w skrajnym nadfiolecie (pasma *a* rys. 2). Pomimo napotkanych trudności, udało się skonstruować odpowiedni filtr jedynie dzięki pracom *Bieleckiego i Henr*²⁾. Uczeń ci zbadali współczynniki pochłaniania wielkiej liczby związków organicznych; z pośród nich jedynie etylen-dwuamina nadawała się (i nawet bardzo dobrze) do użycia jako filtr na omawianą dziedzinę. Stosunek

¹⁾ *A. D. Power*, l. c.

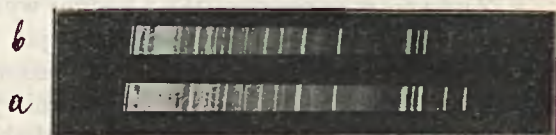
²⁾ *C. R.* 156, 1861 i *Tables des Const.* IV, 1 part., p. 345.

spółczynników pochłaniania dla 2144 Å (granica długofalowa pasma w skrajnym nadfiolecie) do 2288 Å (początek krótkofalowy pasma w nadfiolecie bliższym), wynosi $\frac{81}{3,7}$. Po wielu próbach przygotowano ostatecznie filtr w postaci warstewki rozcińczonego roztworu wodnego etylen-dwuaminy o grubości około 0,2 mm, umieszczonej pomiędzy dwiema płytkami kwarcowymi zlepionymi woskiem.

Jak wykazuje rys. 4 (na której mamy widmo iskry Cd), filtr taki, praktycznie biorąc, całkowicie pochłania fale 2144 Å i krótsze, a więc dziedzinę pasma absorpcji w skrajnym nadfiolecie, bar-

dzo nieznacznie osłabiając dziedzinę pasma w nadfiolecie bliższym. Wadą tego filtru była jego nietrwałość: etylen-dwuamina rozkłada się podczas dość długo trwających naświetlań (być może wskutek naświetlania) i w filtrze tworzą się pęcherzyki wolne od cieczy. Nie przeszkodziło to jednak otrzymaniu przekonujących zdjęć.

Rys. 5 przedstawia dwie fotografie widm fluorescencji widzialnej. W pierwszym widmie, zrobionem bez użycia filtru, widzimy na tle pasma fluorescencji dwa prążki trójki widzialnej (trzeciego nie widać z powodu bardzo małej czułości kliszy na tę dziedzinę); brak ich w widmie drugim, wzbudzonem światłem tejże iskry, przepuszczonem przez filtr (natężenie pasma ciągłego pozostaje przytem bez zmiany; czas ekspozycji widma przy użyciu filtru zwiększono trzykrotnie). Doświadczenia te powtarzano w różnych temperaturach (od 650° C do blisko 1000° C) z tym samym wynikiem. Przypuszczenia, iż w temperaturach wyższych mamy do czynienia z innym mechanizmem wzbudzenia fluorescencji prążkowej, niż w temperaturach niższych¹⁾ (przypuszczano, iż można wzbudzić wypromie-



Rys. 4. ↑ 2288 Å ↑ 2194 Å ↑ 2144 Å

a — widmo iskry Cd,
b — widmo iskry Cd fotografowane przez filtr.



Rys. 5. 4670 Å 4810 Å

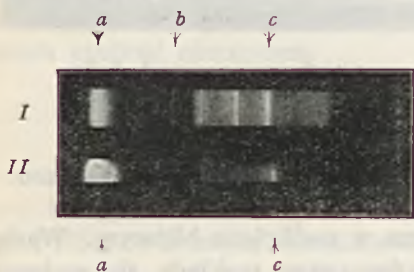
a — widmo fluorescencji wzbudzonej światłem iskry Cu—Fe, przepuszczonem przez filtr.,
b — widmo fluorescencji wzbudzonej światłem iskry Cu—Fe.

¹⁾ W niektórych pracach, dotyczących fluorescencji prążkowej, wyrażone było przypuszczenie, że w wysokich temperaturach trójkę wzbudza prążek Mg 2800 Å; obecnie wykonane doświadczenie wykazało, iż wstawienie w bieg promieni płytki uwolowej powodowało całkowity zanik trójki we fluorescencji (płytką uwolową przepuszcza 2800 Å).

niowanie trójki w bliskim nadfiolecie), obecnie upadają. Można zatem uważać za stwierdzone, że obszarem wzbudzenia trójki widzialnej Cd jest pasmo absorpcji, rozciągające się od 2150 Å w stronę fal krótkich (powyżej 1990 Å)¹⁾.

b) *Prążek rezonansowy.*

Zarówno w parze rtęci jak i kadmu występują we fluorescencji prążki rezonansowe ($1^1S-2^3P_1$), towarzyszące, jak się zdawało, stale fluorescencji pasmowej. Fotografując widma fluorescencji, wzbudzone monochromatycznie prążkami Cd 2573 Å i 2749 Å,



Rys. 6.

a — pasmo fluorescencji widzialnej,
b — prążek rezonansowy 3261 Å,
c — pasmo fluorescencji w nadfiolecie bliższym.

I — widmo wzbudzone światłem iskry Cd ,

II — widmo wzbudzone monochromatycznie prążkiem Cd 2573 Å.

wyodrębnionymi przez monochromator kwarcowy (C. Leissa), zauważono, że w warunkach tych występuje w parze Cd jedynie fluorescencja pasmowa widzialna i bliższa nadfioletowa (część stokesowska wraz z niezbyt rozległą antistokesowską), brak natomiast prążka rezonansowego. Na rys. 6 mamy fotografię widma wzbudzonego monochromatycznie prążkiem 2573 Å i widmo wzbudzone całkowitem światłem iskry kadmowej (temp. 615°C). Na zdjęciu (*II*) widzimy bardzo silne pasmo fluorescencji bliższej nadfioletowej i widzialnej, niema jednak prążka rezonansowego²⁾, który natomiast wyraźnie występuje na zdjęciu *I* (*b*) (porównaj również

rys. 2, pobudzenie Cu). Badania Kapuścińskiego wykazały, że prążek rezonansowy występuje intensywnie przy wzbudzeniu grupą prąż-

¹⁾ Już po napisaniu niniejszego ukazała się praca H. Niewodniczańskiego (Spr. i Pr. P. T. F. t. III, z. 1, str. 31, 1927 r.) o fluorescencji pary rtęci. H. Niewodniczański zaobserwował pojawianie się prążka Hg λ 4358 Å ($2^3P_1-2^3S$) przy naświetlaniu światłem iskry Al (zjawisko zupełnie analogiczne do zaobserwowanego przez W. Kapuścińskiego w parze Cd). Wstawienie filtra (warstwa wody 11 mm grubości pomiędzy płytkami kwarcowymi) w wiązkę wzbudzającą powoduje znikanie tego prążka we fluorescencji. Autor tłumaczy jego występowanie wzbudzeniem atomu ze stanu 2^1P do stanu 2^3S przez falę λ 12072 Å, której istnienie przypuszcza w widmie iskry Al (jakkolwiek badania Paschena nie stwierdziły istnienia takiego promieniowania). Tłumaczenie to nie jest, moim zdaniem, dostatecznie przekonujące, ponieważ filtr użyty pochłania nie tylko fale podczerwone, lecz również i bardzo krótkie nadfioletowe.

²⁾ P. Kapuściński otrzymał na kliszy ledwie dostrzegalne ślady prążka rezonansowego obok bardzo silnych pasm fluorescencji widzialnej i nadfioletowej, wzbudzonych monochromatycznie prążkiem Mg 2800 Å (temp. pow. 700°C); według wszelkiego prawdopodobieństwa mielibyśmy tu do czynienia raczej z odmiennym mechanizmem wzbudzenia rzeczonego prążka, np. wskutek zderzeń II-go rodzaju.

ków około λ 2300 Å. Widzimy więc, że granica długofalowa obszaru wzbudzenia prążka rezonansowego przypada powyżej λ 2573 Å; wiadomo natomiast, że obszar wzbudzenia fluorescencji pasmowej sięga fal dłuższych od λ 2800 Å (pasmo widzialne może być pobudzone nawet falami dłuższymi od λ 3100 Å).

Możemy więc stwierdzić, że obszary wzbudzenia fluorescencji pasmowej i prążka rezonansowego są różne. Jest rzeczą jasną, że prążek rezonansowy ($1^1S-2^3P_1$) występuje we fluorescencji również przy wzbudzeniu w pasmie skrajnie nadfioletowym; istotnie atom powracający ze stanu 2^3S do stanu 1^1S promieniuje, jak wiadomo, kolejno trójkę ($2^3P_{0,1,2}-2^3S$) i prążek ($1^1S-2^3P_1$).

§ 6. Omówienie wyników.

Wyniki, zebrane w pracy niniejszej, dają pewne oświetlenie niektórych zagadnień, związanych z fluorescencją. Przedewszystkiem stwierdzić możemy, iż pogląd¹⁾, jakoby fluorescencja pasmowa była ściśle związana z emisją prążka rezonansowego i że natężenia pasm zmieniają się przy zmianie warunków doświadczenia równolegle do natężenia prążka rezonansowego, nie odpowiada rzeczywistości, przynajmniej w odniesieniu do pary *Cd*.

Obecnie przeważa pogląd, przypisujący fluorescencję pasmową w parach *Hg* i *Cd* cząsteczkom dwuatomowym nietrwałym (o wiązaniu „niewłaściwym“). Cząsteczce tej przypisywana jest zdolność rozpadania się na atom wzbudzony i normalny. Z tego punktu widzenia możemy wnioskować, opierając się na wynikach § 5, że cząsteczka rozpada się przy pochłanianiu światła o długości fali bliskiej λ 2300 Å, nie rozpada się natomiast przy pochłanianiu np. λ 2573 Å i fal dłuższych. Jeżeli długość fali, odpowiadająca punktowi zbieżności pasm wtórnych²⁾ jest falą, po pochłonięciu której cząsteczka posiada energję oscylacji równą energii dysocjacji³⁾, to przy naświetlaniu falami jeszcze krótszemi następowałby rozpad cząsteczek. Fakty przytoczone wyżej byłyby zgodne z tym poglądem, albowiem punkt zbieżności głowic w przypadku *Cd* leży, jak się wydaje, w pobliżu λ 2500 Å. Od punktu skupienia pasm rozciąga się w stronę fal krótkich dziedzina ciągłej absorbcji i fluorescencji, których maximum leży przy prążku rezonansowym 2289 Å.

¹⁾ P. Pringsheim, Handbuch der Phys. XXIII S. 524, 1926.

²⁾ P. Pringsheim, jak to wskazał Kapuściński, niesłusznie traktuje głowice, jako prążki pochodzące ze zmiany stanu rotacyjnego cząsteczki. Inaczej zapatrują się Franck i Jordan (patrz nast. odn.).

³⁾ I. Franck i P. Jordan — Anregung i t. d. S. 254, 1926.

W dziedzinie fal jeszcze krótszych znajduje się zaobserwowane przez nas pasmo absorpcji i fluorescencji. Powstawanie tego pasma nie może być przypisane cząsteczkom związku Cd ze śladami domieszek, których pomimo największej staranności uniknąć nie można. Istotnie, już w niższych temperaturach mielibyśmy parę nienasyconą domieszek (domieszki mało lotne były w warunkach naszych doświadczeń wykluczone) i nie moglibyśmy oczekiwać zwiększenia pochłaniania ze wzrostem temperatury, które w rzeczywistości zachodzi. Również obecność rtęci w ilości dostrzegalnej zdaje się być wykluczona, albowiem dawałaby ona prążek absorbcyjny przy fotografiach w temperaturze pokojowej. Jest to więc niewątpliwie pasmo czystej pary kadmu. Franck, Kuhn i Rollefson¹⁾ tłumaczą powstawanie dwóch maximów absorpcji w dziedzinie ciążłego pochłaniania, zaobserwowanych przez nich w parach niektórych związków chlorowcowych, przez rozpad cząsteczek na atomy uboższe lub bogatsze energetycznie (różnica długości fal obserwowanych maximów absorpcji odpowiada różnicy energii atomów chlorowców w stanie $1P_1$ i $1P_2$).

Przypuszczenie, że mechanizm powstawania naszego pasma jest analogiczny do wspomnianego wyżej, nie da się jednak utrzymać.

Istotnie, do zdysocjowania cząsteczki Cd_2 (ciepło dysocjacji Cd_2 nie jest jeszcze wyznaczone; prawdopodobnie jest ono tegoż rzędu wielkości, co ciepło dysocjacji Hg_2 , równe $1,4 \text{ cal}^2$) i przerzucenia elektronu w jednym z atomów z toru 1^1S na 2^3S ³⁾ potrzebna jest energia większa, niż energia, odpowiadająca położeniu pasma absorpcji w krańcowym nadfiolecie. Zakładając natomiast, że wzbudzenie zachodzi w cząsteczce, w której jeden z atomów znajduje się w jednym ze stanów 2^3P , otrzymalibyśmy położenie tego maximum bardzo daleko przesunięte w stronę fal długich od położenia rzeczywistego.

Wytłumaczenie powstawania pasma fluorescencji wydaje się jeszcze trudniejszym.

Musimy zatem szukać wyjaśnienia powstawania pasma w krańcowym nadfiolecie na innej drodze. Jak wiadomo, przejście wzbronione z 1^1S na 2^3S może zachodzić przy zderzeniach, na przykład przy zderzeniach z elektronami. Naturalnem więc wydaje się przypuszczenie, że absorpcja światła w pasmie skrajnie nadfiołkowem zachodzi przy zderzeniu dwóch atomów, a więc w przypadku, gdy jest możliwe bezpośrednie przejście z toru 1^1S na 2^3S .

¹⁾ Franck, Kuhn und Rollefson, ZS. für Phys. 43, 155, 1927.

²⁾ Koernicke, ZS. für Phys. 33, 219, 1925.

³⁾ Przejścia z innych znanych torów są wykluczone ze względu na długość fali światła absorbowanego.

Byłoby to uogólnieniem na przejścia wzbronione hipotezy quasi-cząsteczek (cząsteczek przelotowych) Born'a i Francka¹⁾. Hipotezę tę przytoczę w redakcji Francka i Jordana²⁾.

Dwa atomy, zderzające się z wielką energją względną, mogą w chwili zderzenia pochłonać kwant świetlny (foton), pochodzący z wiązki naświetlającej; energia fotonu i względna energia kinetyczna zderzających się atomów dają w sumie energję wzbudzającą cząsteczkę. W niektórych przypadkach zmiana energii oscylacji, związana z przeskokiem elektronowym, jest tak duża, że wystarcza do jednoczesnego zdysocjowania cząsteczki³⁾.

Tym sposobem otrzymujemy pasma ciągłe absorbcji i fluorescencji w pobliżu prążków absorbcyjnych. Można przypuszczać, że w czasie zderzeń prążki zabronione mogą również odegrać rolę prążków absorbcyjnych, zwłaszcza, gdy energia zderzających się atomów jest bardzo znaczna; ponieważ na energję wzbudzenia quasi-cząsteczki składają się oprócz energii pochłoniętego fotonu również i energia kinetyczna względna ruchu cieplnego zderzających się atomów, więc do przerzucenia elektronu z toru 1^1S na 2^3S wystarcza pochłonięcie fotonu o mniejszej energii od odpowiadającej przejściu elektronu z toru 1^1S na 2^3S (przejście takie odpowiadałoby pochłonięciu fotonu o długości fali 1942 \AA); możemy zatem oczekiwać rozmytego z powodu różności energii względnych zderzających się atomów i ich konfiguracji pasma, przesuniętego w kierunku fal długich od 1942 \AA . Jeżeli wziąć pod uwagę średnią energję względną zderzających się atomów w temperaturach stosowanych w doświadczeniu, to naświetlanie światłem o długości fali $2030-2040 \text{ \AA}$ powinno wystarczyć do wydajnego wzbudzenia fluorescencji pierwszej trójki II-jej serji pobocznej i prążka rezonansowego; w stronie fal dłuższych od $\lambda 2030-2040 \text{ \AA}$ możemy oczekiwać występowania ciągłego pasma fluorescencji. Byłoby to w zgodzie z faktami doświadczalnemi.

Trudniej byłoby wytłumaczyć znaczne przesunięcie od $\lambda 2030 \text{ \AA}$ w stronę fal długich położenia maximum absorbcji ($\lambda 2112-2116 \text{ \AA}$)⁴⁾; należałoby może przyjąć większą skuteczność zderzeń atomów o większej energii względnej⁵⁾.

1) ZS. für Phys. 31, 411, 1925.

2) I. Franck u. P. Jordan, l. c. S. 254.

3) W przypadku naszego pasma absorbcji należałoby przypuścić, iż przy każdym akcie pochłaniania zachodzi jednocześnie dysocjacja.

4) Uderzającą jest rzeczą istnienie w widmie iskry Cd nie przyporządkowanego seryjnie prążka $\lambda 2116 \text{ \AA}$, przypadającego w pobliżu maximum absorbcji; wyciąganie stąd jakichkolwiek wniosków wydaje się niemożliwem do czasu ustalenia poziomów, odpowiadających przeskokowi elektronowemu, zachodzącemu przy emisji tego prążka.

5) Być może, w związku z tem stoi późniejsze rozwijanie się pasma w skrajnym nadfiolecie przy wzroście temperatury, w stosunku do pasma w nadfiolecie bliższym.

Zrozumiałą rzeczą staje się obecnie większa wydajność (w temperaturach niższych) wzbudzenia trójki widzialnej falami krótszemi na niekorzyść pasma fluorescencji w skrajnym nadfiolecie (w porównaniu z falami dłuższemi), jak również i wzrost wydajności wzbudzenia tej trójki w wyższych temperaturach falami dłuższemi (mamy tu bowiem wzrost energii względnej zderzających się atomów przy wzroście temperatury).

Ze względów przytoczonych w powyższych rozważaniach wydaje się rzeczą prawdopodobną, iż zjawiska opisane należy przypisać quasi-cząsteczkom w znaczeniu Borna i Francka.

Streszczenie wyników.

1. Wykryto pasmo absorbcji w parze *Cd*, rozciągające się od 2150 Å w stronę fal krótkich poza granicę przepuszczalności kwarcu (poza 1990 Å). Zbadano jego położenie i rozciągłość w różnych temperaturach (do 800° C) w parze nasyconej *Cd*. Stwierdzono stały i szybki wzrost pochłaniania ze wzrostem temperatury.

2. Wykryto istnienie pasma fluorescencji, związanego ze wspomnianem pasmem absorbcji.

Stwierdzono, iż pasmo fluorescencji rozciąga się od 2100 Å do 2140 Å, i że maximum natężenia leży koło 2128 Å.

3. Stwierdzono, że pasmo fluorescencji występuje w temperaturach od 600° do 700° C.

4. Stwierdzono, iż najsilniej wzbudzają pasmo fluorescencji w skrajnym nadfiolecie iskry, posiadające intensywne prążki w obszarze od λ 2110 Å do λ 2126 Å. Stwierdzono również, że zostaje ono wzbudzone również przez fale krótsze (np. λ 1990 Å), jednak słabiej.

5. Wykazano, iż obszarem wzbudzenia fluorescencji 1-ej trójki II-ej serji pobocznej jest wspomniane pasmo absorbcji. Fale krótsze wzbudzają wydajniej trójkę niż pasmo fluorescencji.

6. Wykazano, że ze wzrostem temperatury pary nasyconej *Cd* wzrasta wydajność wzbudzenia trójki na niekorzyść pasma fluorescencji.

7. Wykazano, iż, wbrew dotychczasowym poglądom, obszar wzbudzenia prążka rezonansowego nie pokrywa się z obszarem wzbudzenia fluorescencji pasmowej.

8. Wykazano, że obszar wzbudzenia prążka rezonansowego λ 3261 Å ($1^1S-2^3P_1$) leży jedynie w dziedzinie fal krótszych od λ 2573 Å, natomiast obszar wzbudzenia fluorescencji pasmowej (nadfiołkowej i widzialnej) rozciąga się, jak wiadomo, w stronę fal długich, przynajmniej do λ 2800 Å. Na podstawie poprzednio ogłoszonych wyników pracy Kapuścińskiego i ego, możemy stwierdzić, że obszar wzbudzenia prążka rezonansowego

leży w krótkofalowej ciągłej części pasma w nadfiolecie bliższym (w okolicy λ 2300 Å).

9. Przeprowadzono rozważania, w których autor dochodzi do wniosku, że opisane w pracy niniejszej fakty doświadczalne dają się wyjaśnić zapomocą nieco uogólnionej hipotezy Borna i Francka cząsteczek przelotowych.

Pragnę tu złożyć najserdeczniejsze podziękowanie Panu Prof. Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu za światłe kierownictwo moją pracą i za życzliwość, którą mi wielokrotnie okazał.

Wykonanie niniejszej pracy w wysokim stopniu ułatwiła mi udzielona przez Departament Nauki Min. W. R. i O. P. zapomoga, za którą również składam na tem miejscu serdeczne podziękowanie.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 4 października 1927 r.

Jerzy Starkiewicz.

Fotoluminescencja glicerynowych roztworów eskuliny w temperaturach od -180°C do $+20^{\circ}\text{C}$.

La photoluminescence des solutions glycériques de l'esculine aux températures de -180°C à $+20^{\circ}\text{C}$.

S o m m a i r e.

Les recherches sur la photoluminescence des solutions de nombreux corps organiques ont mis en évidence le phénomène de la phosphorescence progressive apparaissant avec l'augmentation de la viscosité des solutions et cela soit par l'abaissement de la température jusqu'à celle de l'air liquide, soit par l'addition à la solution des corps très visqueux, comme la gélatine p. ex. D'après certaines observations il semblerait que la durée de la phosphorescence qui prend naissance, croît d'une manière continue avec la viscosité de la solution; elle ne formerait donc qu'un stade particulier dans l'évolution de la fluorescence.

Les observations récentes de certains caractères de la luminescence n'ont pas confirmé cette façon de voir. P r i n g s h e i m et W a w i l o w ¹⁾ ont montré que dans les solutions très visqueuses la lumière de la phosphorescence n'est pas polarisée, tandis que celle de la fluorescence est polarisée partiellement. La comparaison de spectre de la fluorescence à la température ordinaire avec celui de la phosphorescence à basse température montre également des différences notables. Néanmoins la question de la validité de l'hypothèse du passage continu du spectre de la fluorescence à celui de la phosphorescence reste ouverte. Dans le présent travail on a étudié l'évolution des spectres de la photoluminescence afin d'éclaircir cette question.

Pour éviter les phénomènes de changements brusques de l'état physique des solutions étudiées on a utilisé dans ce travail en qualité de dissolvant

¹⁾ ZS. f. Ph. 37, 705 (1926).

la glycérine qui se prête admirablement à une grande surfusion. Dans ces solutions on peut, par un abaissement graduel de la température, augmenter la viscosité dans de fortes proportions et les amener à l'état solide vitreux. On a observé la luminescence des solutions glycériques de l'esculine aux températures: ordinaire, — 12^o C (mélange de la glace et du sel marin), — 80^o C (mélange de CO₂ solide et d'éther), et — 180^o C (l'air liquide). Les observations ont été faites par la méthode spectrographique, au moyen d'un spectrographe à dispersion moyenne; on a photographié la phosphorescence à l'aide d'un phosphoroscope spécial, représenté sur la fig. 1. Les photographies des spectres ont été photométrées à l'aide d'un microphotomètre enregistreur de type de M. M o l l. L'arrangement des appareils est représenté dans la fig. 1.

Les observations du spectre de fluorescence ont été faites aux températures de + 20^o C à — 80^o C. On a constaté, que l'évolution du spectre de fluorescence lors de l'abaissement de la température se traduit par l'élargissement et le déplacement graduel de la bande de fluorescence vers le violet. Les courbes photométriques *I* et *II* (voir fig. 7), qui donnent la distribution de noircissement dans la photographie: *I* du spectre de la fluorescence à la température ordinaire, et *II* du spectre de la fluorescence à la température de — 80^o C, nous permettent de comparer ces spectres. En utilisant le phosphoroscope on a constaté une très faible phosphorescence de couleur verte à la température de — 80^o C. La fig. 3 représente la photographie du spectre de cette phosphorescence et la courbe *III* de la fig. 7 la distribution de noircissement dans ce dernier, calculée d'après les indications de microphotomètre. Par la méthode des marques d'intensité on a déterminé la courbe de la répartition de l'intensité du rayonnement dans le spectre de cette phosphorescence. Les mêmes déterminations ont été faites pour le spectre d'une forte phosphorescence de l'esculine, observée déjà par W a w i l o w et L e w s c h i n ¹⁾ dans les solutions de sucre. Le spectre de la phosphorescence dans les solutions glycériques est constitué par une bande continue qui s'étend de 500 à 590 m μ avec un maximum se trouvant au voisinage de 560 m μ .

A la température de — 180^o C la phosphorescence devient très intense et son spectre se modifie notablement. La fig. 6 représente la courbe photométrique de la photographie du spectre de cette phosphorescence ²⁾; elle montre plusieurs maxima qui apparaissent comme des bandes floues, placées à des intervalles réguliers. Il n'a pas été possible de décider si cette phosphorescence est le résultat de l'évolution de celle se manifestant à — 80^o C, ou bien si ce sont des bandes nouvelles n'apparaissant qu'à la tempéra-

¹⁾ ZS. f. Ph. 35, 920 (1926).

²⁾ La plaque elle même est trop floue pour donner une bonne reproduction.

ture de -180° C. Néanmoins on peut constater que les changements du spectre de phosphorescence se passent d'une manière tout à fait indépendante de l'évolution du spectre de fluorescence. La comparaison des courbes *I*, *II* et *III* de la fig. 7 montre, que le spectre de phosphorescence s'étend dans le domaine des ondes plus longues que le spectre de fluorescence et dans une région qui n'est pas embrassée par la bande de fluorescence à la température de -80° C; la bande *III* ne peut donc pas être considérée comme résultant du déplacement de la bande *I*, d'autant plus qu'aux basses températures cette dernière se déplace en sens opposé, c.-à-d. vers le violet. La durée de la phosphorescence est assez longue (jusqu'à 10 sec.), le temps d'émission dans la fluorescence persistant à l'abaissement de température est de l'ordre de 10^{-9} sec.

De l'ensemble des faits il résulte donc que le phénomène de phosphorescence apparaissant dans la phosphorescence dite progressive est un phénomène indépendant de la fluorescence se manifestant aux températures ordinaires et ne peut pas être considéré comme résultant d'une évolution continue de cette dernière.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 4 octobre 1927.

I. W s t ę p.

Badania nad fotoluminescencją roztworów wielu substancji organicznych stwierdziły występowanie długotrwałej fosforescencji, gdy temperaturę pobudzanego ośrodka obniżano znacznie poniżej normalnej, niejednokrotnie aż do temperatury ciekłego powietrza. Już N i c h o l s ¹⁾ podaje liczne przykłady substancji, okazujących w temperaturze ciekłego powietrza wyraźną fosforescencję. Prace B o r i s s o w a ²⁾ i innych pozwoliły na pewne usystematyzowanie wyników badań i wskazały grupy substancji, zbliżonych pod względem chemicznej budowy, a okazujących w temperaturach niskich podobny typ fosforescencji. Np. szczegółowe badania K o w a l s k i e g o ³⁾ nad widmami fosforescencji alkoholowych roztworów licznych pochodnych benzolu wykazały, że między widmami różnych związków występują w temperaturze ciekłego powietrza duże podobieństwa; zaobserwowano poza to pewną analogję między widmami tej fosforescencji, a widmami fluorescencji pochodnych benzolu, występującej w temperaturze zwykłej.

1) Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 2, 149 (1905).

2) Czasopismo Ros. fizyko-chem. Tow. 37, 249 (1905).

3) Physikal. Zeitschr. 12, 956 (1911).

W pracach powyższych brak jest danych, które mogłyby zdać sprawę z czynników, powodujących występowanie długotrwałej fosforescencji w temperaturach niskich w roztworach, okazujących w temperaturze zwykłej tylko krótkotrwałą fluorescencję. W ten sposób nie wyjaśniono bliżej, jaki jest wpływ temperatury roztworu na czas świecenia we fluorescencji i w fosforescencji; nie wyjaśniono również, w jakim wzajemnym stosunku pozostają oba te rodzaje luminescencji i czy przez stopniowe obniżanie temperatury roztworu i związany z tem wzrost jego lepkości nie byłoby możliwe ciągłe przeprowadzenie fluorescencji w fosforescencję.

Obserwacje nad zależnością czasu świecenia w luminescencji od lepkości roztworu prowadzili już dawniej W i e d e m a n n i S c h m i d t¹⁾, potem P o s p i e ł o w²⁾ i inni. Otrzymano w wielu przypadkach długotrwałą fosforescencję różnych substancyj organicznych, rozpuszczonych w bardzo lepkich ośrodkach, jak np. w wysuszonej żelatynie lub w kolodjum. Zaobserwowane fakty zdawały się potwierdzać przypuszczenie, że czas świecenia w luminescencji zmienia się w sposób ciągły wraz z lepkością roztworu i że wzrasta, gdy ruchliwość cząsteczek ulega zmniejszeniu [P r i n g s h e i m³⁾]. W ten sposób między zjawiskami fluorescencji i fosforescencji nie byłoby żadnej istotnej różnicy.

W pewnej sprzeczności z powyższem przypuszczeniem stoi jeden z wyników pracy W a w i ł o w a i L e w s c h i n a⁴⁾, którzy badali przy pomocy bardzo czułego fosforoskopu czas świecenia roztworów różnych substancyj w rozpuszczalnikach o rozmaitej lepkości i nie znaleźli stanów pośrednich między fluorescencją a względnie długotrwałą fosforescencją. P r i n g s h e i m i W a w i ł o w⁵⁾ badali stopień polaryzacji luminescencji roztworów lepkich (głównie w syropie cukrzany) w temperaturze zwykłej oraz w temperaturze ciekłego powietrza i zaobserwowali, że fosforescencja, występująca w temperaturze niskiej, zupełnie nie jest spolaryzowana, w przeciwieństwie do fluorescencji, której światło jest zawsze częściowo spolaryzowane. W ten sposób najnowsze obserwacje pewnych cech luminescencji i wpływu, jaki na te cechy ma wzrost lepkości, nie są zgodne z wyżej przytoczonym przypuszczeniem o możliwości stopniowego przeprowadzenia fluorescencji w fosforescencję.

Porównanie widm fosforescencji i fluorescencji, występujących w danym roztworze przy różnych warunkach, zdaje się również nie potwierdzać tego przypuszczenia: widma fosforescencji posiadają w wielu przypadkach

1) Wiedem. Ann. 56, 18, 201 (1895); 58, 103 (1896).

2) Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. 16, 411 (1914).

3) P. P r i n g s h e i m, Fluorescenz und Phosphorescenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 1923, str. 93 i 94.

4) ZS. f. Ph. 35, 920 (1926).

5) ZS. f. Ph. 37, 705 (1926).

charakter zupełnie odmienny od widm fluorescencji i częstokroć leżą w innej dziedzinie, niż fluorescencja. Mimo to nie można w sposób stanowczy zaprzeczyć przypuszczeniu, że widma fosforescencji mogą powstawać z widm fluorescencji przez jakąś stopniową ewolucję, o ile tylko lepkość roztworu zmieniana będzie w sposób istotnie ciągły; wszelkie zmiany w charakterze widm, występujące przy przejściu od fluorescencji do fosforescencji np. przy obniżaniu temperatury w sposób nieciągły, mogłyby pozatem zawsze być przypisane różnym nagłym zjawiskom, w rodzaju np. zamarzania lub krystalizacji, towarzyszących obniżaniu temperatury.

Zmian tego rodzaju uniknąć można przez wybór odpowiednich rozpuszczalników. Do tego celu nadaje się zwłaszcza gliceryna, posiadająca już w warunkach normalnych dużą lepkość, która zwiększa się znacznie w miarę obniżania temperatury. W ten sposób gliceryna przechodzi zupełnie stopniowo w stan masy szklistej, w jakim znajduje się już przy temperaturze -80°C (mieszaniny stałego CO_2 i eteru). Dzięki zdolności gliceryny do tak silnego przechłodzenia należałoby się spodziewać, że, jeśli ciągłe przeprowadzenie fluorescencji w fosforescencję przez zwiększanie lepkości jest wogóle możliwe, to w roztworach glicerynowych powinno się dać osiągnąć przy stopniowym obniżaniu temperatury.

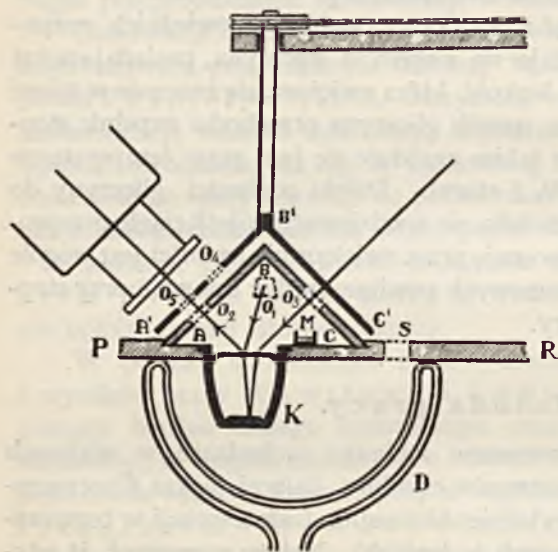
2. Metoda pracy.

W pracy niniejszej obserwowano zmiany, zachodzące w widmach luminescencji glicerynowych roztworów eskuliny, dającej piękną fluorescencję w temperaturze zwykłej i wybitnie skłonnej do fosforescencji w temperaturach niskich (wzgl. w roztworach b. lepkich). Należy zaznaczyć, iż używano gliceryny bezwodnej. Obserwacje prowadzone były na drodze fotograficznej. Luminescencję fotografowano w temperaturach: zwykłej, mieszaniny chłodzącej lodu z solą (-12°C), mieszaniny stałego CO_2 i eteru (-80°C), oraz w temperaturze ciekłego powietrza (-180°C). Dzięki temu można było zauważyć, jaka jest ewolucja widma fluorescencji przy stopniowym obniżaniu temperatury.

Zastosowany układ przyrządów przedstawiony jest na rys. 1. Badany roztwór umieszczano w naczynku miedzianem *K*, wyczerzonym wewnątrz dla uniknięcia rozproszeń światła pobudzającego. Naczynko to oprawione było w podstawce z fibry *PR*, pod którą podsuwano naczynie dewarowskie *D*, napełniane zależnie od potrzeby wyżej wymienionymi mieszaninami chłodzącymi lub ciekłym powietrzem. Konieczność długiego i ciągłego utrzymywania roztworu w niskiej temperaturze była przyczyną zastosowania metalowego naczynka obserwacyjnego, które prawie w całości musiało być zanurzone w naczyniu dewarowskim; to pociągało za sobą konieczność prowadzenia obserwacji i pobudzania luminescencji od strony powierzchni

roztworu badanego. Małe przewodnictwo cieplne fibry zapewniało nieznaczny tylko dopływ ciepła z zewnątrz.

W celu lepszego oddzielenia substancji badanej od otoczenia jak również w celu usunięcia pary wodnej, skraplającej się ponad ochłodzonym roztworem i pokrywającej jego powierzchnię silnie rozpraszającą warstwą szronu, uniemożliwiająca dłuższe obserwacje, zastosowano osłonę w postaci stożka ebonitowego ABC . Stożek ten, zaopatrzony w okienka szklane, osadzony był szczelnie ponad naczyniem obserwacyjnym w podstawce fibrowej PR .



Rys. 1.

Pod nim znajdowało się naczynko M , zawierające pięciotlenek fosforu, który całkowicie osuszał powietrze ponad badanym roztworem. Ponieważ okienka w osłaniającym stożku ebonitowym pokrywały się również szronem od strony zewnętrznej, zastosowano suszenie ich prądem gorącego powietrza, doprowadzanego za pośrednictwem ogrzewanych rurek miedzianych.

Do wzbudzenia luminescencji stosowano światło żarówki niskowoltowej; do wzbudzenia słabych fosforescencji, które fotografowano z zastosowaniem fosforoskopu,

używano światła łuku węglowego. Światło pobudzające podawo na roztwór badany przez okienko O_1 , znajdujące się poza płaszczyzną rysunku; luminescencję obserwowano przez okienko O_2 . Okienko O_3 , położone w płaszczyźnie rysunku naprzeciwko okienka O_2 , służyło do rzucania światła żarówki niskowoltowej przy fotografowaniu widm absorbcyjnych roztworu.

Obserwacje światła samej tylko fosforescencji napotykały pewne trudności wobec konieczności zastosowania odpowiedniego w danych warunkach fosforoskopu. Urzeczywistniono to w ten sposób, że ponad stożkiem ebonitowym ABC osadzono na pionowej osi drugi stożek, $A'B'C'$, metalowy, posiadający ruch obrotowy dokoła tej osi. Stożek $A'B'C'$ posiadał dwa otwory, z których jeden, O_4 , położony wyżej, otwierał i zamykał wraz z obrotami stożka okienko O_1 , przez które rzucane było światło pobudzające; drugi otwór, O_5 , położony niżej, spełniał tę samą rolę w stosunku do okienka obserwacyjnego O_2 . Otwory te, ich długość i wzajemne położenie były tak

dobrane, że wtedy, kiedy okienko O_1 , było otwarte dla światła pobudzającego, okienko obserwacyjne O_2 było zamknięte i odwrotnie. W ten sposób patrząc przez okienko O_2 , widzieć można było przy obracającym się fosforoskopie tylko to, co dzieje się po upływie pewnego czasu po pobudzeniu. Czas ten wynosił ok. 0,005 sek., a czas trwania błysku pobudzającego ok. 0,05 sek. Fosforoskop obracany był przy pomocy motoru elektrycznego.

Spektrograf szklany o średniej dyspersji umieszczono przed okienkiem obserwacyjnym O_2 w położeniu, nachylenem pod kątem od 45° do 60° do poziomu. Fotografje wykonano na kliszach „Grands Instantanés“ (J. J o u g l a), odznaczających się dużą czułością i dających się łatwo uczulać na barwę zieloną lub czerwoną przy pomocy odpowiednich środków uczulających (pinaflawolu i pinacyanolu). Fotografje widm były fotometrowane przy pomocy samozapisującego mikrofotometru M. M o l l a.

3. Ewolucja widma fluorescencji.

Otrzymano fotografje widm fluorescencji (bez zastosowania fosforoskopu) w temperaturach: zwykłej, mieszaniny chłodzącej lodu z solą, oraz mieszaniny stałego CO_2 i eteru. Rys. 2 przedstawia fotografje widm luminescencji, wykonane: w tempera-

turze zwykłej (a i c), oraz w temperaturze -80° (b). Z porównania tych widm, fotografowanych przy tych samych warunkach i jednokowym czasie ekspozycji, wynika, że pasmo fluorescencji w temperaturze zwykłej ulega przy obniżeniu temperatury do -80° C wyraźnemu przesunięciu ku falom krótkim, połączonemu z jednoczesnym rozszerzeniem pasma. Na fotografii przesunięcie to jest wyraźnie



Rys. 2.

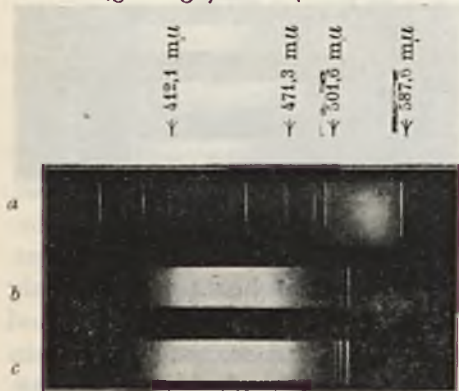
widoczne w stosunku do prążków wzorcowego widma helu. Jak wykazały pomiary, pasmo fluorescencji, sięgające w temperaturze zwykłej od strony fal krótkich do $420\text{ m}\mu$ i posiadające wyraźne maximum w pobliżu $457\text{ m}\mu$, zajmuje przy temperaturze -80° C obszar od 400 do $490\text{ m}\mu$, a maximum ulega przytem przesunięciu w stronę fal krótkich o $20\text{ m}\mu$. Przesunięcie długofalowego krańca pasma fluorescencji w stronę fal krótkich, jest również bardzo znaczne; przy temperaturze -80° C nie zaobserwowano fluorescencji w dziedzinie fal dłuższych, niż $500\text{ m}\mu$. Fotografia widma luminescencji, wykonana przy temperaturze -12° C, wykazuje, że w tej temperaturze widmo zajmuje położenie pośrednie, co świadczy,

że zmiana i przesunięcie widma luminescencji ma charakter stopniowej ewolucji w miarę obniżania temperatury.

Fakt, że przesunięciu ku części fioletowej widma ulega nie tylko krótkofalowy kraniec pasma fluorescencji, ale również kraniec długofalowy, wskazuje na to, że przesunięcie pasma fluorescencji jest istotne, a nie spowodowane jedynie zmianą położenia długofalowej części pasma absorpcji. Aby się co do tego upewnić, wykonano fotografie widm absorbcyjnych w temperaturach: pokojowej oraz -80°C . W tym celu światło żarówki niskowoltowej (rys. 1) było rzucane przez okienko O_3 do roztworu badanego, tam odbijało się od zwierciadła rtęci, umieszczonej na dnie naczynka obserwacyjnego i po wyjściu z roztworu mogło być fotografowane przez okienko obserwacyjne O_2 . Otrzymane fotografie widm absorbcyjnych wykazały, że absorpcji ulega krótkofalowa część promieniowania, oraz że pasmo absorpcji rozciąga się w nadfiolecie. Wynikiem porównania krzywych, otrzymanych przez fotometrywanie powyższych fotografii, było stwierdzenie niezmienności położenia długofalowego krańca pasma absorpcji przy obniżaniu temperatury od $+20^{\circ}\text{C}$ do -80°C . Wynik ten potwierdza przypuszczenie, że przesunięcie pasma fluorescencji ku falam krótkim jest istotne.

4. Fosforescencja w temperaturze -80°C .

Gdy do badania luminescencji zastosowano fosforoskop, zauważono w temperaturze -80°C i przy bardzo silnych pobudzeniach (światłem łuku węglowego) słabą fosforescencję barwy zielono-szmaragdowej. Foto-



Rys. 3.

grafowanie tej fosforescencji nasuwało duże trudności ze względu na słabość świecenia, jak również na małą czułość klisz na światło zielone. Fotografje nadające się do fotometrywania otrzymano, stosując szeroką szczelinę spektrografu (do 0,5 mm), przyczem czasy naświetlania sięgały 20 godzin. Rys. 3 przedstawia fotografję widma omawianej fosforescencji (a). Obok podane są fotografje widm pełnej luminescencji, otrzymane przy tej samej temperaturze bez zastosowania fosforoskopu i pobudzone łukiem miedziowym dla łatwiejszego wyrugowania rozproszeń (b i c). Porównanie tych widm wskazuje, że po zastosowaniu fosforoskopu nie otrzymujemy zaczerwienia kliszy w dziedzinie, w której leży opisane wyżej pasmo fluorescencji; czas świecenia jest w dalszym ciągu zbyt krótki na to,

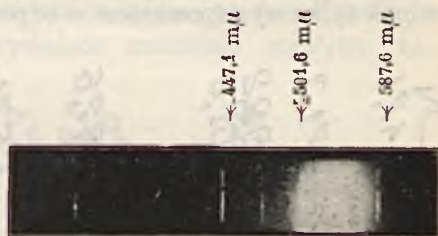
aby można było obserwować tę luminescencję przy pomocy fosforoskopu. Natomiast pasmo długotrwałej fosforescencji występuje niezależnie od ewolucji widma fluorescencji w bardziej długofalowej dziedzinie widma.

Jak widać z fotografii widma fosforescencji (rys. 3 a), posiada ono charakter szerokiego, ciągłego pasma, rozciągającego się na przestrzeni od 500 do 590 m μ . Pasma to sięga od strony fal krótkich do dziedziny, gdzie leży długofalowy kraniec pasma fluorescencji przy temperaturze -80°C . Od strony fal długich sięga do czerwonej części widma, jednakowoż gwałtowny spadek czułości kliszy w tej dziedzinie nie pozwolił na otrzymanie dostatecznego zaczernienia na fotografiach. Maximum zaczernienia, bardzo wyraźne na krzywych fotometrycznych, leży w pobliżu 555 m μ . W celu wyznaczenia rozkładu natężenia promieniowania w widmie powyższej fosforescencji, zastosowano metodę znaczków świetlnych i fotometrowania klisz¹⁾. Otrzymana w wyniku krzywa wykazała największe natężenie promieniowania dla fali 560 m μ .

W a w i ł o w i L e w s c h i n²⁾ obserwowali analogiczną fosforescencję w roztworach cukrowych eskuliny już w temperaturze zwykłej. W celu porównania tej ostatniej luminescencji wykonano fotografie jej widma przy temperaturze -80°C ; przykład fotografii widma powyższej fosforescencji mamy na rys. 4. Natężenie

światła fosforescencji roztworów cukrowych okazało się bardzo duże: czas naświetlania kliszy rzędu pół godziny przy względnie wąskiej szczelinie spektrografu (0,1 mm) wystarczał do otrzymania silnych zaczernień. Rozkład natężenia w widmie fosforescencji wyznaczono również metodą znaczków, przyczem stwierdzono, że

jest on zupełnie podobny do rozkładu natężenia promieniowania w widmie fosforescencji roztworów glicerynowych. Poza to pasmo fosforescencji w roztworach cukrowych jest nieco szersze, niż w roztworach glicerynowych. Maximum natężenia promieniowania tej fosforescencji jest przesunięte o 25 m μ ku falom krótkim w porównaniu do położenia maximum natężenia fosforescencji eskuliny w glicerynie i może się wahać w granicach do 5 m μ zależnie od zawartości wody i sposobu przyrządzenia syropu cukrzanego.



Rys. 4.

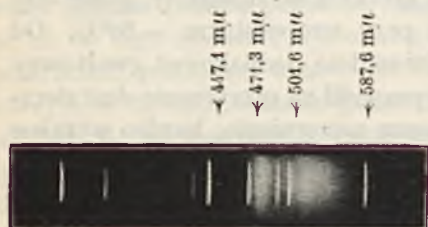
5. Fosforescencja w temperaturze ciekłego powietrza.

W temperaturze ciekłego powietrza wykonywane były fotografie tylko z zastosowaniem fosforoskopu. Fosforescencja w tej temperaturze posiada

¹⁾ Por. np. A. J a b ł o Ń s k i, Sprawozdania i Prace P. T. F., VII, 1 (1926).

²⁾ ZS. f. Ph. 35, 920 (1926).

znaczne natężenie, nawet w roztworach glicerynowych. Rys. 5 przedstawia fotografię widma tej fosforescencji, odznaczającego się dużą analogią do po-



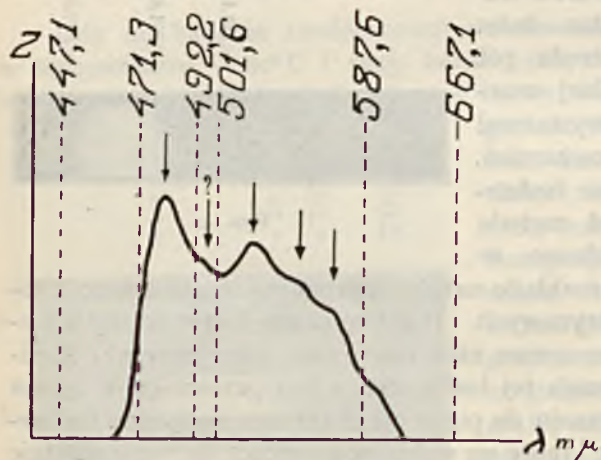
Rys. 5.

danego przez Pringsheima i Wawiłowa¹⁾ widma fosforescencji cukrowego roztworu eskuliny w temperaturze ciekłego powietrza. Natomiast charakter otrzymanych widm jest zupełnie odmienny od widm fosforescencji w temperaturze -80°C . Przy temp. -180°C w widmie występują

wyraźne maxima zaczernienia kliszy, jakgdyby pasma, położone w przybliżeniu w równych odstępach od siebie. Pierwsze z nich, leżące w pobliżu $480\text{ m}\mu$, jest bardzo wyraźne i wąskie, dalej widoczne jest słabe i wąskie pasmo około $495\text{ m}\mu$, dalej mamy jeszcze dwa wzgl. trzy pasma, bardzo roz-

myte i niewyraźne, leżące na ciągłym tle, sięgającym aż do części czerwonej widma. Część czerwona sfotografowana została na kliszach uczulanych pinacyanolem. Na otrzymanych fotografiach widoczne są jeszcze dwa maxima zaczernienia kliszy w dziedzinie długofalowej, które spowodowane są jednak tylko występowaniem w odpowiednich miejscach wyjątkowej czułości kliszy. Stwierdzono to

przez porównanie widm fosforescencji z widmami ciągłymi światła żarówki, okazującymi w tych samych miejscach analogiczne maxima.



Rys. 6.

Przedstawiona na rys. 6 krzywa mikrofotometryczna wykazuje w sposób wyraźny miejsca największego zaczernienia w widmie fosforescencji; maxima te zaznaczone są strzałkami. Jedyne pasmo w pobliżu $495\text{ m}\mu$ nie jest na tej krzywej widoczne,

co tłumaczy się jego słabością, jak również małą czułością mikrofotometru przy dużych zaczernieniach, jakie tutaj występują.

Celem lepszego wyodrębnienia pasm w widmie, wykonano fotografie widm fosforescencji w temperaturze ciekłego powietrza z bardzo wąską

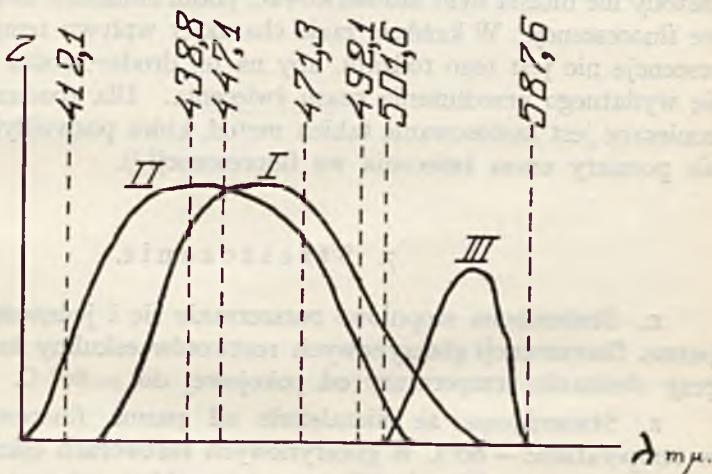
¹⁾ ZS. f. Ph. 37, 705 (1926).

szczeliną spektrografu (0,02—0,03 mm), co wymagało przedłużenia czasów naświetlania do 5-ciu godzin. Pomimo tego nie osiągnięto zwiększenia wyrazistości widma, a pasma miały zawsze charakter rozmyty.

6. Dyskusja wyników.

Porównanie widm fosforescencji glicerynowych roztworów eskuliny w temperaturach: ciepłego powietrza, oraz mieszaniny stałego CO_2 i eteru wskazuje na duże różnice w budowie widma. Bardzo prawdopodobnym wydaje się przypuszczenie, że w temperaturze ciepłego powietrza mamy nałożenie się dwóch fosforescencji: obserwowanej w temperaturze $-80^\circ C$, której widmo przedstawia się w postaci ciągłego, szerokiego pasma, oraz fosforescencji o widmie budowy nieciągłej i występującej wyraziście dopiero, w temperaturze $-180^\circ C$. Za tym punktem widzenia zdaje się przemawiać fakt, że dwa pasma, widoczne we fosforescencji przy temperaturze $-180^\circ C$ (w pobliżu $480 m\mu$ oraz $495 m\mu$) leżą już poza dziedziną, w której występuje pasmo fosforescencji w temperaturze $-80^\circ C$. Nie jest jednak wykluczone, że występowanie kilku maximów zacinienia kliszy w widmie fosforescencji w temperaturach najniższych jest skutkiem ewolucji tego widma, która polegałaby na zróżnicowaniu zrazu zupełnie ciągłego pasma fosforescencji, połączonym z jednoczesnym przesunięciem całego widma ku falom krótkim w miarę obniżania temperatury. Decydujące znaczenie miałyby tutaj obserwacje, przeprowadzone w temperaturach pośrednich między $-80^\circ C$ a $-180^\circ C$.

Bez względu na charakter zmian widma fosforescencji można stwierdzić, że zmiany te zachodzą w sposób zupełnie niezależny od ewolucji widma fluorescencji. Ewolucja ta polega na przesuwaniu się pasma fluorescencji ku falom krótkim i nie może mieć bezpośredniego związku z fosforescencją, występującą w całości w bardziej długofalowej dziedzinie widma. Rys. 7 przedstawia krzywe, otrzymane w wyniku fotometrowania widm: fluorescencji.



Rys. 7.

fluorescencji. Ewolucja ta polega na przesuwaniu się pasma fluorescencji ku falom krótkim i nie może mieć bezpośredniego związku z fosforescencją, występującą w całości w bardziej długofalowej dziedzinie widma. Rys. 7 przedstawia krzywe, otrzymane w wyniku fotometrowania widm: fluorescencji.

cji w temperaturze normalnej (krzywa *I*), fluorescencji w temperaturze -80°C (krzywa *II*) oraz fosforescencji, również w temperaturze -80°C (krzywa *III*). Oczywiście, przytoczone krzywe nie mogą zdawać sprawy ze stosunku natężenia światła fluorescencji do natężenia światła fosforescencji ze względu na zupełnie różne warunki, w jakich fotografowano fluorescencję i fosforescencję. Z porównania tych krzywych wynika natomiast w sposób wyraźny, że widmo fosforescencji, ukazujące się odrazu w innej dziedzinie, niż widmo fluorescencji, nie powstaje na skutek ewolucji widma fluorescencji. Zmiany, jakim podlega widmo fosforescencji przy dalszym obniżaniu temperatury, posiadają charakter zupełnie odrębny.

Z powyższych danych można wyprowadzić wniosek, że w przedstawionym przypadku niema ciągłego przejścia fluorescencji w fosforescencję. Wniosek ten oparty jest z jednej strony na obserwacjach zmian o charakterze nieciągłym, zachodzących w widmie luminescencji glicerynowych roztworów eskuliny przy obniżaniu temperatury, z drugiej strony na przybliżonej ocenie czasu świecenia w luminescencji: za fosforescencję uważano to świecenie, które dawało się wykryć przy pomocy opisanego fosforoskopu. Czas świecenia w obserwowanej fosforescencji był zresztą dość długi i już przy -80°C wynosił kilka sekund. Przy dalszym obniżaniu temperatury zauważono przedłużenie się czasu świecenia aż do 10-ciu sekund, co było zapewne związane z ogólnym zwiększeniem jasności świecenia. Przy pomocy opisanej metody nie można było zaobserwować, jakim zmianom ulega czas świecenia we fluorescencji. W każdym razie charakter wpływu temperatury na fluorescencję nie jest tego rodzaju, aby na tej drodze można było spodziewać się wydatnego przedłużenia czasu świecenia. Dla zbadania tego wpływu konieczne jest zastosowanie takich metod, które pozwoliłyby na bezpośrednie pomiary czasu świecenia we fluorescencji ¹⁾.

7. Streszczenie.

1. Stwierdzono stopniowe rozszerzanie się i jednoczesne przesuwanie pasma fluorescencji glicerynowych roztworów eskuliny ku falam krótkim przy obniżaniu temperatury od pokojowej do -80°C .

2. Stwierdzono, że niezależnie od pasma fluorescencji występuje w temperaturze -80°C w glicerynowych roztworach eskuliny słaba fosforescencja, barwy zielonej. Wyznaczono rozkład natężenia promieniowania

¹⁾ Po ukończeniu tej pracy, ukazała się praca G a v o l i (ZS. f. Ph. 42, 862, 1927), z której wynika, że wpływ temperatury na czas świecenia we fluorescencji występuje tylko tam, gdzie w związku z dużą liczbą zderzeń cząsteczek ulega zmniejszeniu wydajność. W temperaturach, przy których wydajność jest stała i bliska 1, zmniejszenie temperatury nie ma wpływu na czas świecenia, gdyż zderzenia cząsteczek nie grają już roli decydującej.

w pasmie tej fosforescencji, jak również w pasmie analogicznej fosforescencji, występującej w roztworach cukrowych.

3. Zaobserwowano silną fosforescencję, występującą w glicerynowych roztworach eskuliny w temperaturze ciekłego powietrza. Fotografje widm tej fosforescencji okazują wyraźne maxima zaczernienia na kliszy. Widmo jest silniej zróżnicowane od strony fal krótkich i przechodzi w widmo ciągłe od strony fal długich.

4. Widma fosforescencji występują w bardziej długofalowej dziedzinie, niż widmo fluorescencji i nie są wynikiem ewolucji widma fluorescencji. Ciągłe przeprowadzenie fluorescencji w fosforescencję przez obniżanie temperatury nie jest w danym przypadku możliwe.

Panu Profesorowi Dr. S. P i e ń k o w s k i e m u pragnę złożyć wyrazy prawdziwej wdzięczności za powierzenie mi tematu niniejszej pracy, jak również za cenne i nadzwyczaj życzliwe kierownictwo.

Departamentowi Nauki i Szkół Wyższych Ministerstwa W. R. i O. P. dziękuję za udzielenie mi zasiłku pieniężnego na wykonanie pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 4 października 1927.

Mikołaj Dziedzicki

O powstawaniu i widmie wodoru rtęci

Sur la formation et le spectre de l'hydrure de mercure

Sommaire.

Le spectre de bandes de mercure était obtenu pour la première fois par Eder et Valenta et ensuite par d'autres savants (Janicki et Lau, Hulthén, Soltan). Les considérations théorétiques de Kratzer, Ludloff etc. ont conduit à l'hypothèse que les bandes sont émises par la molécule HgH .

Pour déterminer les conditions de la formation de cette combinaison hypothétique HgH on a employé, dans le présent travail, une lampe à arc au mercure en quartz fondu (v. fig. 1). Un couvercle en fer forme l'anode, le mercure la cathode. Un tube relie le couvercle avec une pompe à diffusion. L'appareillage complet est montré dans la fig. 2. Le manomètre de Mac-Leod (M) mesure les pressions jusqu'à 0,001 mm Hg . La lampe est refroidie par de l'eau courante. L'intensité du courant variait de 3 à 20 A .

On photographiait les spectres en projetant à l'aide d'une lentille, l'image de l'arc sur la fente du spectrographe afin d'obtenir simultanément sur le cliché les spectres distincts de toutes les régions de l'arc depuis l'anode jusqu'à la tache cathodique. Dans l'arc au mercure refroidi on distingue facilement la colonne positive et la tache cathodique. Le spectre de la tache cathodique n'est pas le même que celui de la colonne positive de l'arc refroidi. Aussi le spectre de la lampe à mercure du type commun (Heraeus) non refroidie est autre que les spectres des différentes régions de l'arc refroidi.

La fig. 4 (pl. I) représente:

1. le spectre d'une lampe commune à mercure en quartz, non refroidie;
2. le spectre de la colonne positive de l'arc au mercure refroidi;
3. le spectre de la tache cathodique.

Dans le spectre 2 apparaissent seulement les raies appartenant aux séries, tandis que le spectre 1 présente, à côté d'un plus grand nombre de

raies appartenant aux séries, plusieurs raies qui n'appartiennent à aucune série connue. Ces raies sont marquées sur la fig. 4 par les longueurs d'onde écrites en bas. Le spectre de la tache cathodique comporte toutes les raies des deux spectres précédents et, en surplus, deux raies marquées pas des points. L'une d'elles, 2848, appartient à la série ($2p_1 - 2s$); le porteur de cette raie est l'ion Hg^+ . L'autre raie, 3807, n'appartient à aucune série.

La fig. 5 (pl. II) montre les spectres de l'arc refroidi dans une atmosphère d'hydrogène:

1. le spectre de la colonne positive;
2. le spectre de l'arc dont l'image fut projetée sur la fente du spectrographe;
3. le spectre de la tache cathodique de l'arc refroidi comportant des traces de vapeur d'eau.

On voit sur le spectre 2 en bas une bande étroite; c'est le spectre de la tache cathodique. Dans la tache du spectre 2 de l'arc au mercure et à l'hydrogène on trouve toutes les raies du mercure connues des spectres de la fig. 4, tandis que dans la colonne positive il manque plusieurs raies qui étaient absentes aussi dans la colonne positive de l'arc pur (fig. 4); ces raies sont marquées sur la fig. 5 par des points.

Sont représentés dans la fig. 6 (pl. III):

1. le spectre d'hydrogène dans un tube de Geissler;
2. le spectre de l'arc au mercure et à l'hydrogène;
3. le spectre de mercure dans la lampe de Heraeus à une tension de 172 V.

En comparant le spectre 2 avec les spectres 1 et 3 (fig. 6, pl. II) on reconnaît les raies de mercure et d'hydrogène. Aucune raie ne manque. Les têtes de bandes de HgH sont marquées sur les fig. 5 et 6 par les longueurs d'onde.

Sur la fig. 7 (pl. II) sont rassemblés les spectres de l'arc au mercure et à l'hydrogène obtenus dans des conditions différentes de pression, de tension et d'intensité du courant (voir la table sur la fig. 7). Nous trouvons dans tous ces spectres les raies émises par les atomes H et par les molécules H_2 de l'hydrogène. Sous des pressions d'hydrogène croissantes les raies H_β et H_γ émises par les atomes H augmentent leur intensité en comparaison avec les raies émises par les molécules. L'intensité des bandes de HgH croît avec la pression d'hydrogène par rapport à l'intensité des raies de mercure.

Les résultats des recherches sur l'absorption de l'hydrogène sont représentés par des diagrammes. On a porté sur l'axe des abscisses des fig. 9—16 le temps en minutes et sur l'axe des ordonnées les logarithmes des pressions d'hydrogène. La fig. 10 représente les courbes de la chute

de pression d'hydrogène dans l'arc au mercure et à l'hydrogène en fonction de l'intensité du courant. Quand l'intensité du courant est plus grande, la pression d'hydrogène tombe plus vite et plus bas. Les vitesses de réaction sont représentées par les lignes A, B, C, D, E, F et G. A chaque intensité du courant correspond une pression d'hydrogène déterminée, à laquelle la réaction cesse ou, autrement dit, l'équilibre chimique s'établit. Cette pression dépend de la quantité du composé HgH . On le voit de la fig. 12, où la courbe XVII a été obtenue en employant une lampe nouvelle, la courbe XIII avec une lampe contenant certaines quantités du composé HgH , la courbe XXII avec de grandes quantités d'hydrure.

La fig. 13 représente les diagrammes des changements de pression de l'hydrogène dans l'arc brûlant et après l'extinction de l'arc. On voit que la pression augmente également après l'extinction, ce qui montre que l'hydrure de mercure se décompose. On peut déduire des diagrammes d'accroissement de pression de l'hydrogène à cause de la décomposition de HgH , tracés dans l'échelle normale (non logarithmique) (fig. 14), que pour les pressions basses la vitesse de la décomposition est uniforme. Elle diminue avec l'accroissement de la pression d'hydrogène.

Les courbes XXI et XXII (fig. 15) montrent que l'accroissement de la pression du gaz dans la lampe après l'extinction de l'arc est dû à la formation de l'hydrogène libre. AB - la diminution de pression quand $I = 7,5 A$; BC - l'accroissement de pression après l'extinction de la lampe; CD - une diminution de pression analogue à AB , quand la lampe est allumée de nouveau. Enfin après une nouvelle extinction on a obtenu un nouvel accroissement de pression, analogue à BC . La courbe XXV fait voir l'influence de la décomposition de l'hydrure sur la réaction. Quand $I = 5 A$, la réaction est lente, tandis que quand on augmente l'intensité du courant jusqu'à $I = 10 A$, elle va plus vite; si, sans atteindre l'état d'équilibre chimique correspondant à l'intensité $I = 10 A$, on diminue l'intensité jusqu'à $I = 3 A$ la décomposition de l'hydrure prévaut et la réaction commence à rétrograder.

La dépendance de la vitesse de réaction de la tension est représentée par les diagrammes de la fig. 16. On voit sur la courbe VIII que la réaction n'existe pas, quand la tension est 9 V. En augmentant la pression on a atteint la tension de 12,5 V et on a obtenu un lent abaissement de la pression. Quand une partie de l'hydrogène a été éliminée jusqu'à la pression de l'expérience VIII (tension 9 V), la réaction commença à reculer. (La longueur de l'arc était dans ces expériences $l = 4$ mm). Dans l'expérience X on a augmenté la tension jusqu'à 11,5 V en allongeant l'arc sans interrompre le courant jusqu'à $l = 14$ mm. La diminution de pression se manifesta de nouveau.

La caractéristique de l'arc au mercure pur est donnée sur la fig. 17, celle de l'arc au mercure et à l'hydrogène sur la fig. 18. Une discontinuité de potentiel se manifeste dans la région intermédiaire entre la colonne positive et l'espace sombre cathodique. La chute de potentiel dans la colonne positive est constante.

Pour identifier l'endroit où la réaction est la plus rapide on changeait la longueur de l'arc (fig. 19 et 20). Dans l'arc court la colonne positive manque. Dans les conditions de l'expérience (données sur les diagrammes) la région intermédiaire entre l'espace sombre et la colonne positive apparaît pour $l = 30$ mm. A la longueur d'arc $l = 130$ mm la colonne positive est trois fois plus grande que pour $l = 60$ mm, mais les vitesses de réaction sont les mêmes.

Pour étudier l'influence de la réaction photochimique (qui peut être causée par l'absorption de la raie 2536) sur la vitesse de la chute de pression d'hydrogène, on a rempli d'hydrogène le matras en quartz A (fig. 2), contenant un peu de mercure. Après avoir éclairé le matras (temp. 60°C) pendant toute une journée par la lumière de la lampe refroidie on ne pouvait constater aucune diminution de pression de l'hydrogène.

Conclusions:

1. Nous avons deux preuves de l'existence de la réaction chimique entre le mercure et l'hydrogène dans l'arc au mercure et à l'hydrogène:

- a) une chute rapide de la pression d'hydrogène;
- b) l'existence du spectre de bandes.

2. Le composé chimique d'hydrogène et de mercure est un corps solide qui se décompose partiellement. Il est sans doute insoluble dans le mercure.

3. La vitesse de la réaction augmente quand l'intensité du courant de l'arc électrique augmente.

4. La formation du composé HgH est accompagnée d'une stabilisation de la pression d'hydrogène à laquelle succède l'équilibre chimique. La valeur de cette pression dépend de l'intensité du courant et de la quantité obtenue du composé; elle diminue avec l'accroissement de l'intensité du courant.

5. Quand la différence de potentiel est de 11 V, la réaction est très lente. Elle cesse pratiquement tout-à-fait, quand le voltage baisse à 9 V.

6. La réaction dans l'arc au mercure et à l'hydrogène est la plus

rapide dans l'espace sombre cathodique, éventuellement dans la région intermédiaire entre l'espace sombre et la colonne positive.

7. Les réactions photochimiques dans l'arc au mercure et à l'hydrogène n'ont aucune influence sur la vitesse observée de l'absorption de l'hydrogène.

8. La vitesse de la décomposition de HgH est une fonction de la pression; elle diminue avec l'accroissement de la pression.

9. Le spectre de la tache cathodique de l'arc au mercure refroidi (pur) est le spectre le plus complet de mercure dans l'arc électrique.

10. Le spectre de la tache cathodique de l'arc au mercure et à l'hydrogène est le spectre le plus complet de cet arc.

11. L'hydrogène dans l'arc au mercure ne change en aucune sorte le rayonnement de mercure.

12. Le spectre de l'arc au mercure et à l'hydrogène se compose:

a) de raies de mercure rangées dans les séries; leurs porteurs sont les atomes Hg ;

b) de raies d'étincelle de mercure, dont les porteurs sont les ions Hg^+ ;

c) de raies n'appartenant à aucune série (parmi lesquelles les raies dites *enhanced*); leurs porteurs sont inconnus;

d) de raies d'hydrogène, dont les porteurs sont les atomes H ;

e) de raies du second spectre d'hydrogène; leurs porteurs sont les molécules H_2 ;

f) de bandes d'hydrure de mercure; leurs porteurs sont les molécules HgH .

13. Dans l'arc au mercure, quand les quantités d'hydrogène sont infimes, le spectre d'hydrogène est émis principalement par les molécules H_2 .

14. Quand la pression d'hydrogène augmente, le rayonnement de ses atomes (H) croit beaucoup plus vite que le rayonnement des molécules H_2 .

15. Dans des conditions quelconques de la pression d'hydrogène l'émission du spectre de bandes par les molécules de HgH est bien plus énergique que l'émission du spectre d'hydrogène.

16. L'émission des bandes par les molécules HgH croit avec l'augmentation de la pression d'hydrogène jusqu'à un certain maximum; l'énergie du rayonnement du spectre de bandes de HgH est alors du même ordre de grandeur que celle du spectre de mercure.

§ 1. Obecny stan wiadomości o widmie pasmowym rtęci i o związku wodoru i rtęci.

W roku 1895 Eder i Valenta¹⁾, badając widma rtęci, które powstają w różnych warunkach po raz pierwszy otrzymali widmo pasmowe destylując rtęć przez kapilarę rurki Geisslera. Od tego czasu utrzymywało się przekonanie, że owo widmo pasmowe, rzekomo rtęci, może powstać jedynie w warunkach jej destylacji. Gehrke i Glaser²⁾ w roku 1921, badając strukturę widm pasmowych, otrzymali widmo pasmowe rtęci w warunkach zupełnie odmiennych, mianowicie w łuku elektrycznym. Głowice pasm widma u Gehrkego i Glasera posiadają te same długości fal, co u Edera i Valenty. Do swojej lampy Glaser i Gehrke stosowali elektrody z węgla, magnezu, glinu i rtęci. Prężność gazu w lampie utrzymywali poniżej 1 mm *Hg*.

Po otrzymaniu przez nich widma pasmowego w łuku rtęciowym powinno było odpaść mniemanie, że destylacja rtęci jest niezbędnym warunkiem dla powstawania widma pasmowego. Mniemanie to utrzymywało się jednak niemal do 1925 r. Obalił je dopiero p. A. Sołtan, dając dowody, że tym niezbędnym warunkiem jest właśnie obecność wodoru, względnie pary wodnej. Zrozumiałą też jest rzeczą, że Gehrke i Glaser wypełniając swą lampkę z konieczności wodorem, prawdopodobnie wprowadzili może nawet nieznaczne jego ilości do lampy o elektrodach rtęciowych. Tu mianowicie było źródło owych pasm, które tak długo uważano za widmo pasmowe rtęci.

W roku 1923 Janicki i Lau³⁾ przepuszczają parę rtęci przez rurkę do wyładowań kształtu U, o średnicy 1 cm. Wypełniają ją wodorem o prężności 0,1 mm *Hg*. Przy wyładowaniach powstaje u nich widmo pasmowe oraz wieloprawkowe widmo wodoru. W miejscach oziębianych, gdzie skondensowane kropelki rtęci osiadają na ścianach rurki, zjawisko powyższe trwa nader długo. Natomiast w miejscach cieplejszych, gdzie kropelki znikają — znika również widmo pasmowe, znikanie zaś widma wodoru jest bardziej powolne.

Występowanie wieloprawkowego widma wodoru, zdaniem autorów, pozwala wnioskować, że powierzchnia płynnej rtęci działa katalitycznie na atomy wodoru. Fakt powstawania widma pasmowego nad powierzchnią rtęci doprowadza autorów do wniosku, że katalityczne działanie powierzchni na parę rtęci wytwarza wieloatomowe cząsteczki rtęci.

Hulthén⁴⁾ w roku 1924, podobnie jak Eder i Valenta, przepuszczając parę rtęci przez rurkę kapilarną podczas wyładowań również otrzymał widmo pasmowe. Poszedł on jednak znacznie dalej, stwierdził bowiem, że pasma występują z większą siłą, jeżeli przez kapilarę

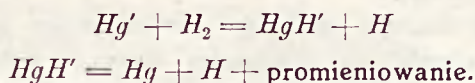
do wyładowań przepuszczać prąd wodoru o ciśnieniu 1 mm *Hg*. Właśnie Hulthén stwierdził, co jest szczególnie ważne, że:

1. Prąd powietrza powoduje efekt przeciwny.
2. Przerwa prądu wodoru powoduje znikanie pasm.
3. Zwiększenie pojemności w obwodzie elektrycznym przyspiesza znikanie pasm ale zwiększa natężenie widma pasmowego.

Na podstawie powyższych faktów przypuszcza on, że owe pasma pochodzą ze związku wodoru i rtęci.

Compton i Turner⁵⁾ w roku 1924 przy wyładowaniach w rurce Geisslera z żarzącym włóknem wolframowym jako katodą otrzymali widmo pasmowe, emitowane przez zorzę dodatnią. Para rtęci miała prężność 0,3 mm *Hg*, wodór zaś poczynając od 0,16 mm *Hg* do ciśnień niższych. Załączone napięcie wynosiło 80 V. Przy wyższych ciśnieniach wodoru widmo pasmowe jest silniejsze niż widmo prążkowe rtęci; znika natomiast pasmowe widmo zupełnie przy wypompowaniu wodoru pompą dyfuzyjną. Na podstawie tego doświadczenia Compton i Turner wypowiadają mniemanie, że pasma owe należą do związku wodoru i rtęci. Zresztą Kratzer, stosując teorię kwantową pasm, obliczył moment bezwładności cząsteczki i przyszedł do tego samego przekonania.

Według Comptona i Turnera reakcja miałaby przebieg następujący: pobudzony atom *Hg*, który oznaczają *Hg'*, zderza się z drobiną wodoru *H₂* i tworzy atom wodoru *H* oraz podnieconą drobinę wodoru rtęci *HgH'*; ta podniecona drobiną związku rozpada się następnie na rtęć i wodór, dając przytem promieniowanie.



W roku 1925 zjawia się polska praca p. A. Sołtana⁶⁾ w której autor słusznie powiada, że przy zachowaniu czystości żadne sposoby wyładowań nie wywołują widma pasmowego i że niezbędny, rzekomo, warunek destylacji rtęci jest niewystarczający. Natomiast w obecności wodoru warunek ów jest wręcz zbyt liczny. P. A. Sołtan wypowiada bardziej dobitnie zdanie Hulthén'a, że po dłuższym wyładowaniu pasma znikają i że koniecznym jest wpuścić nową ilość wodoru, by wystąpiły one ponownie. Lecz ważny fakt owego znikania wodoru i konieczność wpuszczenia nowej jego ilości, by pasma wystąpiły ponownie, fakt przemawiający raczej za reakcją chemiczną, został niefortunnie przez p. A. Sołtana wytłumaczony dyfuzją wodoru przez rozgrzane ściany naczyńa kwarcowego do otaczającej atmosfery.

W tymże 1925 r. Bonhoeffer⁷⁾ badając własności aktywnego wodoru otrzymuje również widmo pasmowe, które powstaje wskutek obec-

ności pary wodnej. Przy swoich badaniach luminiscencji Bonhoeffer użył rury do wyładowań umieszczonej w pudle. Po wyładowaniach wodór aktywny (zachowuje aktywność 0,2 sek) przechodzi przez rurkę do wymrażania, następnie do rurki kwarcowej, posiadającej zbiornik z rtęcią. Powstające przy tem świecenie nad rtęcią daje widmo pasmowe. Zdaniem jego powstaje wówczas lotny związek wodoru i rtęci.

Oprócz wymienionych już prac doświadczalnych są jeszcze prace teoretyczne, np. A. Kratzera⁸⁾, H. Ludloffa⁹⁾, E. Hulthéna i inne. Prace te, oparte na założeniu kwantowej teorii pasm A. Kratzera, pozwalają ze struktury widma pasmowego wysnuć wnioski, dotyczące budowy cząsteczki emitującej widmo.

Nośnikiem pasm związku wodoru i rtęci, według Ludloffa, jest cząsteczka, składająca się z neutralnego atomu rtęci, obok którego umieszczone jest jądro wodoru; dokoła takiego jonu dodatniego krąży w odległości względnie większej elektron emisyjny, który poprzednio należał do atomu wodoru.

Ze struktury widma pasmowego związku wodoru i rtęci również wynika, że drobina tego związku jest znacznie trwalszą w stanie podnieconym niż w stanie normalnym. Gdy elektron emisyjny przy promieniowaniu widma pasmowego wraca ze swego toru podnieconego na swój tor normalny, rozluźnia wówczas wzajemne wiązanie jąder, wskutek czego cząsteczka związku staje się mniej trwała i łatwo się rozpada przy zderzeniach zewnętrznych. Powyższa własność wodoru i rtęci, według Ludloffa, wyjaśnia tę okoliczność, że związku tego nigdy jeszcze nie otrzymano metodą chemiczną.

W roku 1926 ukazuje się druga polska praca p. A. Sołtana¹⁰⁾, w której autor zajmuje się zbadaniem stosunku nateżenia pasm przypuszczalnego związku HgH do nateżenia prążków rtęciowych w zależności od zmian temperatury, prężności wodoru i pary rtęci. P. A. Sołtan wysnuwa wniosek, że nośnikiem pasm jest przypuszczalnie związek rtęci i wodoru, dla którego podaje jako najprawdopodobniejszy wzór HgH .

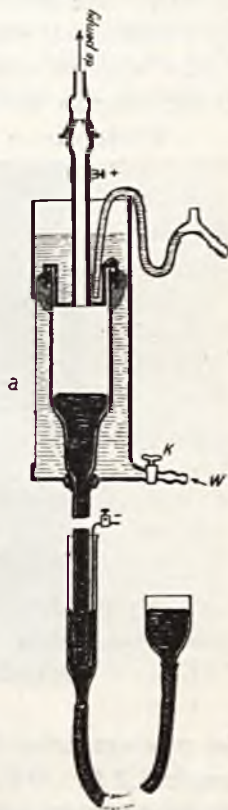
Wszystkie wymienione powyżej fakta dają podstawę do przypuszczania, że związek HgH istnieje. To też na zlecenie p. prof. dr. Cz. Reczyńskiego rozpocząłem doświadczenia, których celem było zbadanie warunków powstawania związku HgH . Idąc za radą p. prof. Reczyńskiego posługiwałem się łukiem rtęciowym, który umożliwia operowanie większymi ilościami energii elektrycznej, niż te, które mieli do dyspozycji moi poprzednicy, przy otrzymywaniu pasmowego widma przypuszczalnego związku HgH .

§ 2. Aparatura i metoda pracy.

Lampa łukowa kwarcowa, która służyła do doświadczeń, jest przedstawiona na rysunku 1. Rura z kwarcu, długości barometrycznej, zakończona jest walcem, długości około 20 cm i około 6 cm średnicy. Lampa kwarcowa zamknięta jest pokrywą żelazną, która połączona jest na szlif z rurą szklaną, prowadzącą do pompy dyfuzyjnej. Pokrywa żelazna połączona jest z naczyniem kwarcowym zapomocą laku w ten sposób, by w przestrzeń między kwarcową i żelazną ścianą można było wlać rtęć (przez otwór, zamykany śrubką), a to celem uniemożliwienia parowania laku. Całość umieszczona jest w płaszczu, do którego przez kurek *K* doprowadza się chłodzącą wodę; odpływ wody bezpośrednio z pokrywy żelaznej reguluje się automatycznie działającym lewarkiem. Płaszcz posiada kwarcowe okienko *a*. Pokrywa żelazna służy jako anoda, rtęć jako katoda.

Zestawienie całej aparatury uwidocznione jest na rys. 2. *L*—oznacza lampę; *M*—manometr Mac-Leoda, pozwalający mierzyć ciśnienie gazu do 0,001 mm Hg; *H*—gazometr z wodorem; *G*—zbiornik z wodorem, który się osusza zapomocą pięciotlenku fosforu. Kwarcowa kolba *A* z rtęcią, umieszczona tuż przed lampą służy do naświetlania mieszaniny wodoru i rtęci promieniami lampy kwarcowej.

W zarysie porządek doświadczeń był następujący: lampę palono przy natężeniach prądu od 3 do 20A i co 2 minuty, ewentualnie w większych odstępach czasu, przeprowadzano pomiary ciśnienia wodoru manometrem Mac-Leoda. Jednocześnie fotografowano widma jednym lub dwoma naraz spektrografami: kwarcowym i szklanym. Celem uchwycenia zmian widma, jakie zachodzić mogą w różnych częściach łuku, rzucano przy pomocy obiektywu obraz łuku na szparę spektrografu.



Rys. 1

§ 3. Wygląd łuku rtęciowego.

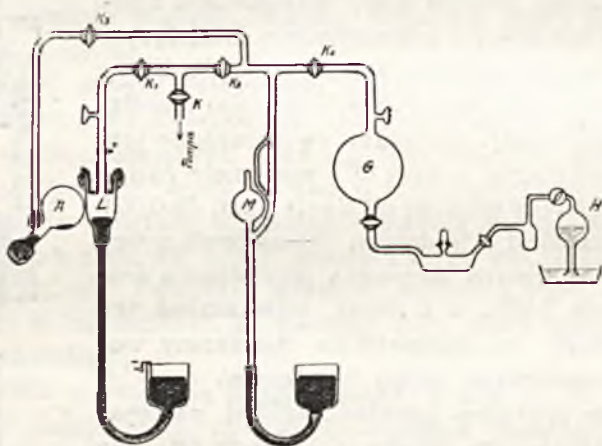
Świecenie w łuku rtęciowym próżniowym zachodzi w zorzy dodatniej przy anodzie i w małej plamce na katodzie.

W łuku rtęciowym chłodzonym właśnie na skutek chłodzenia obniża

się prężność pary rtęci i dlatego zorza dodatnia nie wypełnia całej przestrzeni między anodą i katodą. Jest ona oddzielona od plamki katodowej tak zwaną ciemnią przykatodową. Fotografia łuku chłodzonego przedstawiona jest na rys. 3.

Oprócz plamki katodowej i zorzy dodatniej, która wypełnia prawie połowę przestrzeni między anodą i katodą będziemy jeszcze odróżniali strefę przejściową od ciemni przykatodowej do zorzy dodatniej. Plamka katodowa łuku rtęciowego porusza się nieustannie po powierzchni rtęci emitując energicznie światło. Tworzy ona pewnego rodzaju wgłębienie na powierzchni rtęci; świadczyłoby to o tem, że na powierzchnię rtęci działa większe ciśnienie w tem miejscu, w którym znajduje się w danej chwili plamka katodowa.

Właściwie o plamce katodowej wiemy niewiele. Stark określa



RYŚ 2

jej powierzchnię na $0,1 \text{ cm}^2$, w innym znowu miejscu na $0,02 \text{ cm}^2$ przy prądzie 3 A. Günther Schulze¹¹⁾ powiada, że plamka katodowa porusza się po powierzchni rtęci tak szybko, że przy ekspozycji $1/100$ sek daje na kliszy nieregularną krzywą; to też na rys. 3 przy ekspozycji $1/25$ sek dała ona już całą plamę świetlną. Według tego samego autora plamka katodowa posiada przy 11 A powierzchnię $0,00265 \text{ cm}^2$.

Wygląd łuku rtęciowego chłodzonego zasadniczo wcale się nie zmienia ze zmianą długości jego, ani też ze zmianą natężenia prądu. Przy zmniejszeniu długości łuku skraca się tylko zorza dodatnia; przy łuku krótkim, wynoszącym kilka mm pozostaje tylko ciemnia przykatodowa.

Obecność natomiast wodoru zmienia wygląd łuku zasadniczo. Ze wzrostem prężności wodoru zorza dodatnia rozszerza się kosztem ciemni

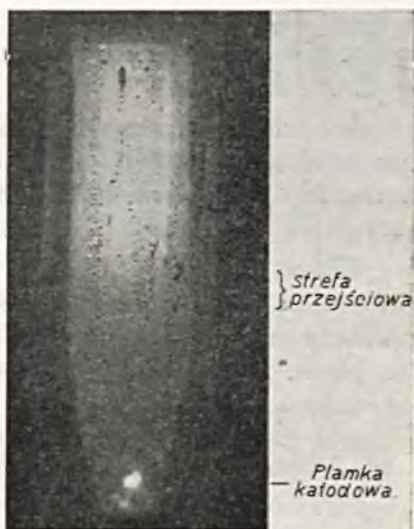
przykatodowej i dzieli się przytem na kilka warstw, których liczba zależy od długości łuku i prężności wodoru. Przy dalszem zwiększaniu ciśnienia wodoru zorza dodatnia wypełnia wreszcie całą przestrzeń od anody do katody.

§ 4. Analiza widmowa.

Badania spektroskopowe w niniejszej pracy były przeprowadzone przy pomocy dwu spektrografów: kwarcowego i szklanego (oba firmy A. Krüss). Szklany spektrograf w wykonaniu fabrycznem przeznaczony był dla klisz. Nie udało się jednak otrzymać ostrego zdjęcia na całej rozciągłości widma w zakresie 5800 — 4000 Å. Dopiero po szczegółowym zbadaniu spektrografu okazało się, że jego kamera fotografująca w wykonaniu fabrycznem jest zbyt krótka i że ogniskowe poszczególnych barw leżą na linii krzywej. Musiało się zatem wykonać nową kamerę i nową kasetę na filmy, któraby nadawała filmowi należytą krzywiznę. Przytoczone poniżej spektrogramy widma części widzialnej są otrzymane zapomocą przerobionego spektrografu Krüssa. Zanim przejdziemy do omawiania widm związku wodoru i rtęci, omówimy pokrótce widma łuku rtęciowego.

Widmo łuku rtęciowego, badane go zazwyczaj zapomocą lamp kwarcowych, istniejących w handlu, np. lampy Heraeusa, jest widmem zorzy dodatniej. Ponieważ lampa ta nie jest chłodzona, napięcie zaś na jej końcówkach zazwyczaj jest dość znaczne, przeto temperatura i prężność pary rtęci jest o tyle wysoka, że całą lampę wypełnia zorza dodatnia; plamka katodowa łączy się niby w jedną całość z zorzą dodatnią. Jesteśmy przeto pozbawieni możności zbadania widma plamki katodowej. Lampa rtęciowa chłodzona będzie zatem pożytecznem uzupełnieniem przy badaniach widma rtęci w łuku, daje bowiem możność zbadania widma zorzy dodatniej łuku przy tak niskiem napięciu, przy którym łuk rtęciowy niechłodzony już gaśnie, a ponadto pozwala zbadać widmo plamki katodowej.

Wobec tego, że związek HgH (wzoru jego nie znamy, więc pozostawiamy go w tym miejscu).



Rys. 3

stawiamy znakowanie według Comptona i Turnera jako HgH) powstawał w niniejszej pracy w łuku rtęciowym chłodzonym, przeto koniecznym było przeprowadzenie wstępnych badań widma plamki katodowej i zorzy dodatniej. Ponieważ poniżej będzie mowa o dwóch rodzajach widma łuku rtęciowego chłodzonego i niechłodzonego, nazwiemy widmo plamki katodowej wprost widmem plamki, widmo zorzy dodatniej łuku chłodzonego — widmem zorzy, zaś widmo zorzy dodatniej łuku niechłodzonego, (który istniał przy napięciu na jego końcówkach powyżej $80V$) — widmem wysokiego napięcia.

Rys. 4, Tabl. I przedstawia w trzykrotnem niemal powiększeniu wymieniane trzy widma. Z powodu znacznej ich długości rozciąto je tak, że trzy dolne widma są tylko ciągiem dalszym trzech widm górnych. Nad widmami podana jest na rysunku przynależność seryjna poszczególnych prążków, zgodnie ze znakowaniem Paschen-Götze. Pod widmami podane są długości fal prążków nieseryjnych (identyfikowane według Kaysera).

Jak widzimy widmo 1-sze wysokiego napięcia zawiera oprócz prążków seryjnych również prążki nieseryjne. Niektóre z tych prążków są oznaczone u Kaysera jako *enhanced line*; odpowiednim prążkiem pozostawiamy powyższą nazwę z odnośnym skrótem na rys. 4; *enh.*

Widmo zorzy (2-gie na rys. 4 Tabl. I) jest wogóle pozbawione prążków nieseryjnych. Porównywując widma 1-sze i 2-gie spostrzegamy, że w widmie wysokiego napięcia jest więcej prążków seryjnych niż w widmie zorzy. Przedewszystkiem w widmie 2-gim brak prążków seryjnych wzbronionych, ujętych wzorami:

$$np - mp,$$

$$np - mf.$$

Weźmy np. silniejsze prążki tych seryj

$$(2p_1 - 3p_1), (2p_1 - 4p_1) \text{ i t. d.}$$

albo

$$(2p_1 - 5f_2), (2p_2 - 5f_3);$$

występują one w widmie wysokiego napięcia jako prążki silne, natomiast zdecydowanie brak ich w widmie zorzy.

Jest jeszcze jedna ważna różnica pomiędzy temi widmami: prążki serji ($2p - md$) w widmie zorzy istnieją jako prążki ostre dla znacznie większych wartości liczby m , niż w widmie wysokiego napięcia. Prążki np. serji ($2p_1 - 5d$), to znaczy:

$$2803 \text{ \AA } (2p_1 - 5d_1)$$

2804 Å ($2p_1 - 5d_2$)2807 Å ($2p_1 - 5D$)

tworzą w widmie wysokiego napięcia (180 V) jeden tak szeroki pas, że się prawie zlewają z położonym po lewej stronie prążkiem ($2p_1 - 5p_1$), a po prawej ($2p_1 - 5f_2$); w widmie zorzy te same prążki ($2p_1 - 5d$) są zupełnie ostre. Dla większych wartości liczby m rozszerzanie się prążków serji ($2p_1 - md$) występuje w widmie wysokiego napięcia jeszcze bardziej rażąco w stosunku do widma zorzy, np. ($2p_1 - 7d$).

Widmo plamki zawiera wszystkie prążki zorzy i wysokiego napięcia. Zawiera ono jeszcze kilka prążków, których brak w obu poprzednich widmach. Ze wszystkich prążków widma plamki wyróżnimy tu narazie dwa: jeden 2848 serji ($2p_1 - 2s$) i drugi 3807, który dotychczas nie ma przynależności seryjnej. Na rys. 4 odznaczone są one kropkami. Prążek 2848 w widmie plamki jest prawie tak samo silny, jak znajdujący się obok prążek ($2p_2 - 3S$); w zorzy ten prążek 2848, zwany iskrowym, jeszcze istnieje jako znacznie słabszy w stosunku do prążka ($2p_2 - 3S$), a w wysokim napięciu niema go już wcale, chociaż prążek ($2p_2 - 3S$) występuje bardzo silnie. Analogicznie zachowuje się drugi prążek 3807. W plamce jest on równie silny, jak prążek ($2P - 5S$) i, aczkolwiek występuje w wysokim napięciu, to jednak w porównaniu z prążkiem ($2P - 5S$) jest znikomo słaby. Fakt, że występuje on w wysokim napięciu (okażemy to w następnej pracy), nie może być przeszkodą w zaliczeniu go do kategorii iskrowych. Nośnikiem prążków iskrowych jest jon Hg^+ , powstały i pobudzony przez dwukrotne zderzenie z elektronami.

Widmo plamki posiada jeszcze jedną cechę: podczas gdy w wysokim napięciu znikają prążki serji ($2p - md$), odpowiadające tem mniejszym wartościom liczby m , im wyższe jest napięcie, w plamce katodowej występują one jako zupełnie ostre i to odpowiadające wartościom liczby m znacznie większym, niż nawet w widmie zorzy.

Następnie w plamce istnieją prążki seryj wzbronionych oraz prążki nieseryjne, które powstają w wysokim napięciu przy zastosowaniu większych napięć na końcówkach lampy.

Nadmienimy jeszcze, że plamka zdradza obecność widma ciągłego tak w części widzialnej jak i w nadfiolecie. Jak widzimy widmo plamki zawiera wszystkie prążki, które w łuku elektrycznym obserwować można przy kolejnem zastosowaniu różnych napięć.

Powyższa okoliczność ułatwia znacznie badanie widm gazów w łuku rtęciowym. Obecność gazu w łuku rtęciowym może spowodować zmiany widma rtęci z dwóch powodów: albo dlatego że ów gaz posiada cechy, zmieniające charakter widma rtęci, albo też z tego powodu, że na sku-

tek jego obecności zmieniają się warunki istnienia łuku (np. napięcie, ciśnienie, temperatura i t. d.). Jeżeli nawet, co jest prawdopodobne, pierwsza okoliczność nie istnieje, to jednak obecność takiego gazu wywoła zmiany widma rtęci w zorzy, właśnie wskutek zmian warunków istnienia łuku.

Natomiast zmian widma rtęci w plamce spowodować nie powinien, bo widmo plamki jest najbardziej zupełnem widmem rtęci w łuku elektrycznym. Ażeby więc wykryć prążki rtęciowe w zorzy dodatniej łuku rtęciowego, wypełnionego gazem, wystarczy to widmo porównać z widmem plamki katodowej.

W pracy niniejszej postępowano nieco inaczej. Na szparę spektrografu rzucono obraz łuku rtęciowego zapomocą obiektywu tak by na kliszy otrzymać widmo od anody do plamki katodowej. Metoda powyższa ma tę zaletę, że daje obraz jednoczesnych zmian widma gazu jakie zachodzą mogą i w plamce katodowej i w zorzy dodatniej. Dopiero w ten sposób otrzymane widmo łuku wodorowo-rtęciowego po porównaniu z widmem plamki łuku czystego może wyjaśnić, czy wodór posiada cechy mogące powodować zmiany widma rtęci w łuku rtęciowym.

Na rys. 5, Tabl. II podane są trzy widma:

1. Widmo zorzy dodatniej łuku wodorowo-rtęciowego.
2. Widmo łuku wodorowo-rtęciowego, otrzymane przez rzucenie obrazu łuku na szparę spektrografu. W dolnej części spektrogramu widzimy małą wstążeczkę widma plamki katodowej.
3. Poprzednie widma plamki katodowej (jak na rys. 4), które otrzymano w ten sposób, że cały łuk był osłonięty, by do szpary kolimatora trafiały tylko promienie plamki.

Porównywując wstążeczkę widma plamki na zdjęciu 2-gim rys. 5 z widmem plamki (3-em) wnioskujemy, że metoda badania widm gazów w łuku elektrycznym przez rzucanie obrazu na szparę spektrografu jest zupełnie dobra, gdyż w widmie plamki na zdjęciu 2-gim spostrzegamy tyleż szczegółów co i na zdjęciu 3-em.

Porównanie widma 2 z widmem 3 plamki łuku prawie czystego (bo zanieczyszczonego tylko śladami pary wodnej) wykazuje, że widma rtęci w plamach obu łuków są zupełnie identyczne.

W widmie zorzy na spektrogramie 2-im, otrzymanym przy obfitej ilości wodoru, nie spostrzegamy braku któregośkolwiek prążka rtęciowego, znanego z widma zorzy łuku czystego. Nie znajdujemy też tu ani jednego prążka rtęciowego, którego w łuku czystym tylko w plamce oczekiwać należy. Na rys. 5 znaczone je punktami. Niektóre z tych prążków na widmie 2-gim zaczynają się w plamce, ciągną się przez całą ciemnię przykatodową i giną w zorzy dodatniej. Należą tu przedewszystkiem wszystkie *enhanced lines* oraz prążki seryjne ujęte wzorami:

$$np - m^f$$

$$np - mp$$

Gdyby widmo 3 nie zdradzało zanieczyszczeń łuku rtęciowego parą wodną, byłibyśmy wypowiedzieli twierdzenie, że wodór w łuku rtęciowym nie powoduje żadnych zakłóceń w promieniowaniu rtęci. Narazie wypowiadamy tę myśl, jako bardzo prawdopodobną, wymagającą oczywiście sprawdzenia.

Widma wodoru i powstającego związku HgH występują w sposób zupełnie identyczny tak w plamce katodowej jak i w zorzy dodatniej. Różnice znajdujemy tylko w natężeniu tych pasm i prążków pomiędzy widmami zorzy i plamki. W plamce, naogół rzecz biorąc, są one bardziej intensywne niż w zorzy. Wnioskujemy o tem z widma 2 na rys. 5. Ponieważ obraz plamki przesuwa się przez szparę spektrografu tylko chwilami, obraz zaś zorzy dodatniej działa ciągle, a mimo to zaczernienie kliszy w plamce i zorzy jest mniejwięcej jednakowe, to należy wnioskować, że plamka katodowa stanowi najsilniejsze źródło światła łuku rtęciowego.

Na rys. 5 pod widmami są podane przynależności seryjne głównych prążków rtęciowych, nad widmami zaś długości fal główic związku HgH . Niepewne jest pasmo 3064, które prawdopodobnie należy do H_2O , względnie do grupy OH .

Widmo wodoru rtęci (części widzialnej) uwidocznione jest na widmie 2, rys. 6, tabl. III. U dołu tego widma mamy widmo plamki katodowej. Otrzymane ono zostało przy prężności początkowej wodoru $p = 0,42 \text{ mm Hg}$ i $6,5 \text{ A}$. Po upływie 7 min. 15 sek. ekspozycji, opadło ciśnienie gazu aż do $0,12 \text{ mm Hg}$, podczas gdy $I = 6,8 \text{ A}$. Napięcie na łuku opadło z 38 V do 28 V .

Spektrogram 3 na rys. 6, tabl. III, jest widmem wysokiego napięcia, zaś 1 jest widmem wodoru w rurce Geisslera. Porównywując widmo 2-gie z widmem 3-em oraz z widmem 1-em z łatwością wyszukamy prążki rtęciowe i wodorowe w widmie 2-gim łuku wypełnionego wodorem.

W widmie wodoru wyróżniają się prążki H_β , H_γ , i H_δ (prążka czerwonego H_α brak na widmach). Wszystkie inne prążki, które są znaczone na rys. 6 kreskami nad widmem, należą do wieloprążkowego widma wodoru. Podczas gdy w widmie wodoru (rurki Geisslera) prążki H_β , H_γ , i H_δ są nadzwyczaj silne w stosunku do pozostałych prążków wodoru, w widmie łuku wodorowo-rtęciowego znacznie tracą na sile w stosunku do wieloprążkowego widma wodoru. W danym przypadku można mówić tylko o prążku H_β , gdyż H_γ jako posiadający $\lambda = 4341$ częściowo zlewa się z prążkiem rtęciowym 4343.

Obecność prążków Balmerowskich w łuku wodorowo-rtęciowym

zdradza w nim istnienie świecących atomów wodoru. Obecność prążków widma wieloprążkowego wodoru świadczy, że w łuku wodorowo-rtęciowym istnieją też świecące drobiny H_2 .

Po rozpoznaniu prążków rtęciowych i wodorowych w łuku wodorowo-rtęciowym możemy określić główce pasm, które należą do świecących drobin HgH . Długości fal tych głowic podane są nad widmem 1 na rys. 6.

Reasumując to wszystko możemy powiedzieć, że nośnikami pasm i prążków widma łuku wodorowo-rtęciowego są: atomy wodoru H , które dają prążki H_α , H_β , H_γ , i H_δ ; drobiny wodoru H_2 , które dają widmo wieloprążkowe wodoru; jony rtęci Hg^+ , które powstają wskutek dwukrotnego zderzenia z elektronami i które emitują przedewszystkiem prążek iskrowy 2848 ($2p_1 - 2s$); atomy rtęci, które emitują wszystkie inne seryjne prążki rtęciowe; nieznanne dotychczas nośniki, dające inne prążki rtęciowe nieseryjne, przedewszystkiem *enhanced* i t. d.; wreszcie drobiny HgH , emitujące pasma.

Pasma HgH występują na widmach łuku wodorowo-rtęciowego w postaci znacznie silniejszej od wodoru. Widzimy to od pierwszego wejrzenia na widmie 2-giem rys. 6.

W przypadku bardzo małego zanieczyszczenia łuku rtęciowego wodorem zjawiają się właściwie najpierw pasma HgH , prążki wodorowe natomiast występują jako nader słabe dopiero po dłuższej ekspozycji. Widzimy to na widmie 1 rys. 7, Tabl. II. Na tym rysunku zestawiono pięć różnych widm łuku wodorowo-rtęciowego przy różnych początkowych prężnościach wodoru.

Widmo 1 otrzymano po poprzednim wypompowaniu wodoru z lampy w ciągu pięciu godzin pompą dyfuzyjną. Dopiero po tym czasie, nie przerywając działania pompy sfotografowano widmo łuku. Pasma związku, wprawdzie słabe jednakże wystąpiły na tym widmie; na filmie nietrudno znaleźć również słabiutkie prążki wodoru. Jeżeli na niektórych spektrogramach widzialnej części widma znikły już nawet pasma HgH po bardzo energicznym i długim pompowaniu, to jeszcze jednak nie świadczy o tem, by łuk pozbawiony był wody. Widma nadfioletu napewno wykażą obecność związku w całej okazałości. Ilustruje to w stopniu dostatecznym czułość metody badania widma HgH w łuku elektrycznym. Oprócz nadzwyczajnej czułości posiada ona jeszcze tę zaletę, że łuk wodorowo-rtęciowy jest potężnym źródłem światła. Wystarczy porównać widma 1 i 2 na rys. 6 i czasy ekspozycji. Widmo 1-sze rurki Geisslera otrzymano przy ekspozycji przeszło 30 godzin, dla widma 2-go wystarczyło 7 min. 15 sek., by słabe widmo wieloprążkowe wodoru dorównało w swej sile widmu 1.

Poprzednio była mowa o różnicy widma wodoru w łuku i w rurce

Geisslera. Teraz wykażemy kolejno zmiany jakie zachodzą w widmie wodoru i HgH zależnie od zmian ciśnienia wodoru w łuku rtęciowym. Nie spostrzeżono tu zasadniczych zmian widma, to znaczy znikania bądź powstawania nowych prążków ze zmianą ciśnienia. Różnice są tylko w natężeniu prążków wodoru i pasm HgH .

Spektrogram 2-gi na rys. 7 posiada widmo wieloprążkowe wodoru i prążki H_3 i H_9 . Lecz natężenia tych prążków są niemal jednakowe z natężeniem silniejszych prążków widma wieloprążkowego. Widmo 3 przy $p = 0,22 - 0,072 \text{ mm Hg}$ wykazuje znaczne wzmocnienie się prążków H_3 i H_9 w stosunku do wieloprążkowego widma wodoru. Na widmie 5 kontrast ten jest bardzo dobrze uwidoczniony.

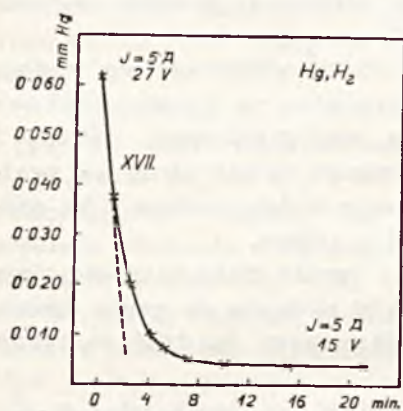
Więc w łuku wodorowo-rtęciowym o bardzo małej prężności gazu świecenie atomów wodoru jest nieznaczne w stosunku do emisji drobin. W przypadku zaś większych prężności gazu coraz bardziej zaczynają świecić atomy.

Porównanie natężenia pasm związku HgH na poszczególnych widmach na rys. 7 z natężeniem prążków wodoru doprowadza nas do wniosku, że w dowolnych warunkach prężności wodoru natężenie pasm związku jest zawsze znacznie silniejsze od natężenia widma wodorowego. Prawdopodobnie drobiny HgH są pobudzane do świecenia przez elektrony mniejszej szybkości niż wymaga tego wodór. W stosunku do prążków rtęciowych pasma HgH są bardzo słabe, gdy prężność wodoru jest mała (widmo 1). Na widmie 2-gim gdy $p = 0,07 \text{ mm Hg}$ pasma HgH są już dość silne w stosunku do prążków rtęci na tymże widmie. Widma 3, 4, 5 wykazują ciągle wzrost natężenia pasm związku HgH w stosunku do natężenia prążków rtęci w miarę wzrostu prężności wodoru. Jednak wzrost tego stosunku natężeń ma swój kres, poza którym dalsze zwiększanie prężności wodoru nie wywiera znacznego wpływu na wzrost tego stosunku; wówczas całkowita energia przypadająca na pasma wodoru rtęci jest tego samego rzędu co energia, przypadająca na prążki rtęci (prężność gazu około $0,5 \text{ mm Hg}$).

§ 5. Badanie zużywania się wodoru.

Celem poznania warunków tworzenia się związku i szybkości przebiegu reakcji wykonano szereg pomiarów spadku ciśnienia wodoru. Wskutek wybitnie endotermicznego charakteru reakcji, jakoteż na podstawie istniejących przypuszczeń co do własności ewentualnego związku, należało się spodziewać, że w łuku wodorowo-rtęciowym nastąpi kres spadku ciśnienia wodoru. Kres ten miałby odpowiadać ustaleniu się równowagi chemicznej, wówczas gdy szybkość reakcji będzie równa szybkości

rozpadu nagromadzonego związku. By uniknąć zakłóceń zjawiska wskutek obecności znacznej ilości HgH celem było zaczynać doświadczenia od małych ciśnień początkowych wodoru.

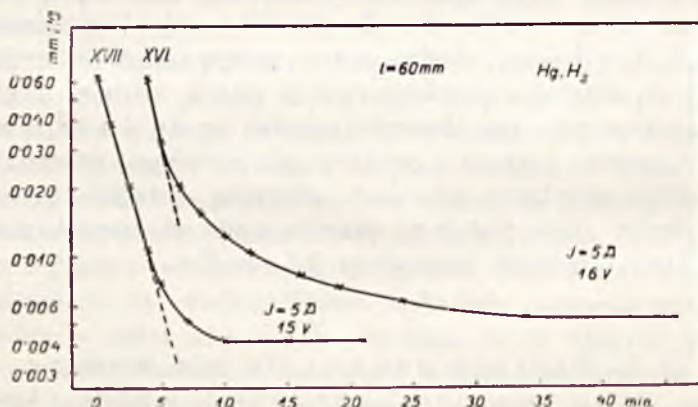


Rys. 8

Rys. 8 przedstawia w skali milimetrowej wykres spadku ciśnień wodoru jako funkcji czasu. Natężenie prądu $I = 5 A$, długość łuku $l = 6 cm$. Już po 10 min. doświadczenia ciśnienie wodoru spada z $0,06 mm$ do $0,004 mm Hg$, i na tem się ustala.

Ponieważ analiza widmowa nie wykazuje przytem znikania pasm związku HgH , przypuścić należy, że powyższe ciśnienie odpowiada stanowi równowagi chemicznej, gdy reakcja przebiega jednakowo szybko tak w jedną stronę, jak i w drugą.

Jeżeli założyć, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do ilości cząsteczek wodoru, to wykres powyższy, wykonany w skali semilogarytmicznej (gdzie odkładane są logarytmy ciśnień), powinien dać linię prostą. Na wykresie logarytmicznym, rys. 9 już cztery punkty tej krzywej XVII leżą na linii prostej. Odbieganie następ-



Rys. 9

nych punktów pomiaru od linii prostej tłumaczyć należy dwoma czynnikami:

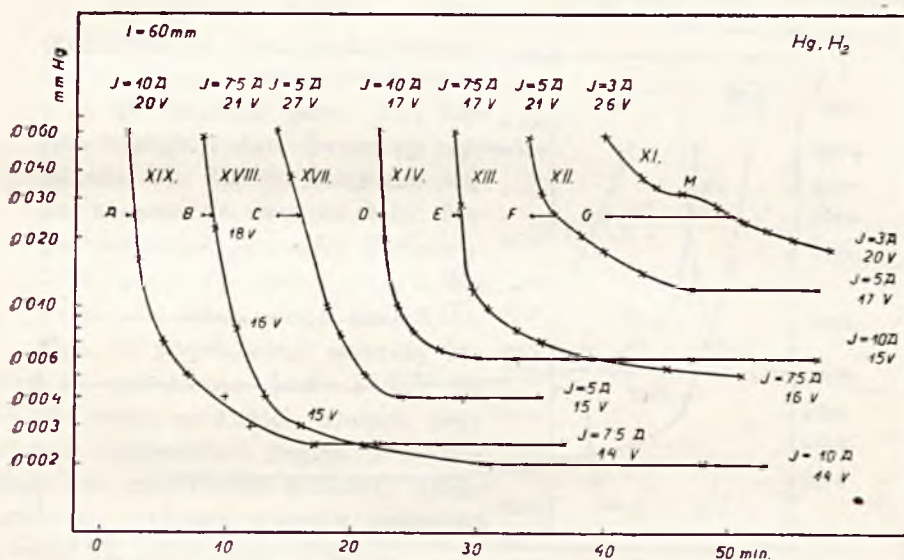
1. spóźnianiem się dopływu cząstek wodoru do łuku rtęciowego przy zmniejszonym ciśnieniu;

2. zbliżaniem się do stanu równowagi chemicznej.

Wykres VI przedstawia spadek ciśnienia wodoru przy zwiększonej jego objętości. Do łuku rtęciowego przez otwarcie kurka K_1 (rys. 2) dołączony był zbiornik z wodorem G , przy zachowaniu tych samych warunków doświadczenia. Odchylenie się punktów pomiaru od linii prostej wcześniejsze na wykresie XVI, niż na wykresie XVII, tłumaczyć należy spóźnieniem się dopływu wodoru do łuku z odległego zbiornika G .

Rys. 10 podaje zależność szybkości reakcji od natężenia prądu. Liczby krzywych oznaczają kolejność pomiarów.

Pomiary: XI przy 3 A, XIII przy 7,5 A i XIV przy 10 A, robione są kolejno jeden po drugim przy zachowaniu $l = 6$ cm. Wykresy te wy-



Rys. 10

kazują znaczny wzrost szybkości reakcji ze zwiększeniem natężenia prądu. Szybkości te przedstawione są odcinkami: G, F, E, D . Wykres XI jest nieregularny dlatego, że przy $I = 3$ A i $l = 6$ cm w okolicy M łuk ustawnie gaśnie i bądź samorzutnie się zapala, bądź też musi być zapalany podnoszeniem rtęci aż do zetknięcia się elektrod. (Czasami łuk zapala się przy lekkich wstrząsach przyrządu). Przerwy te spowodowały nieciągłość reakcji i wydłużenie się odcinka G . Jednak, wnioskując z ogólnego charakteru wykresów, należy się spodziewać, że odcinek G byłby większy od F nawet w wypadku, gdyby reakcja przy $I = 3$ A miała przebieg ciągle.

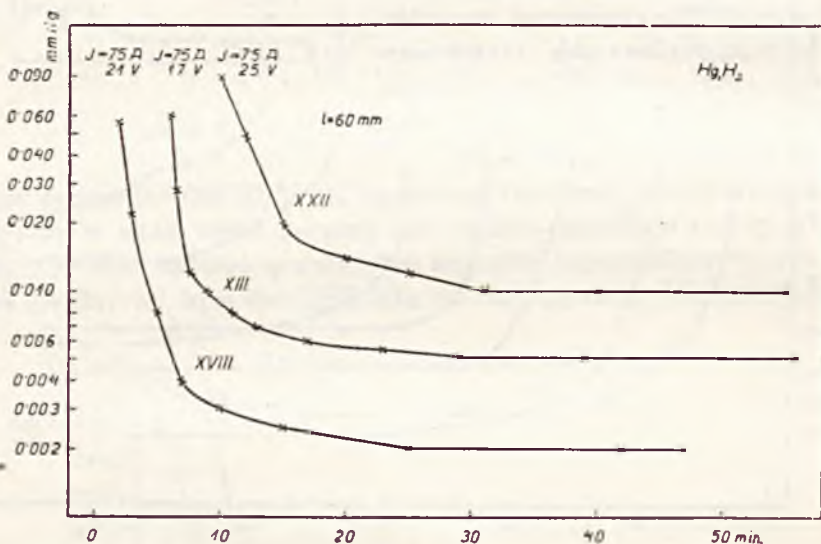
Celem sprawdzenia otrzymanych wyników powtórzono pomiary poczynając od 5 A (gdyż przy 3 A niema gwarancji ciągłości reakcji).

Wykresy: XVII przy 5 A, XVIII przy 7,5 A i XIX przy 10 A, otrzymane w tych samych warunkach co poprzednie, potwierdzają w zupełności wyniki tych pomiarów.

Porównując teraz odcinki *A*, *B*, *C* oraz *D*, *E*, *F* i ewentualnie *G*, przedstawiające szybkości reakcji przy różnych natężeniach prądu, wnioskujemy:

a) szybkość reakcji HgH wzrasta ze zwiększeniem natężenia prądu.

Porównywując poziomy ustalenia się ciśnień wodoru przy różnych natężeniach prądu powiemy:



Rys. 11

b) ciśnienie gazu przy równowadze chemicznej obniża się ze wzrostem natężenia prądu.

Rys. 11 przedstawia trzy wykresy ustalenia się równowagi chemicznej przy jednakowych natężeniach prądu i jednakowych długościach łuku, lecz przy różnych ilościach wytworzonego związku. Pomiar XVIII był trzecim z rzędu pomiarem po oczyszczeniu lampy; pomiar XIII wykonano po kilkunastu doświadczeniach przy małych zawartościach wodoru, zatem w lampie było związku niewiele; wreszcie pomiar XXII po dłuższej pracy z lampą przy większych zawartościach wodoru, a więc przy znacznej ilości związku w lampie. Z wykresów widzimy, że w lampie młodej

(mała ilość HgH) prężność wodoru, przy której następuje równowaga chemiczna sięga poniżej 0,002 mm Hg ; w lampie nieco starszej (pomiar XII) ciśnienie to jest większe, zaś w lampie starej (długo pracującej) poziom równowagi sięga 0,01 mm Hg .

Rys. 12 wykazuje przebieg spadku ciśnienia wodoru przy różnych jego początkowych wartościach: 1 mm, 0,3 mm i 0,06 mm Hg . Spadek ów jest daleko powolniejszy przy większych początkowych ciśnieniach gazu. Można to wytłumaczyć wpływem rozpadu związku, którego większe ilości gromadzą się w lampie właśnie przy większych prężnościach wodoru.

Z powyższych obserwacji wysnuwamy wnioski:

c) związek wodoru i rtęci, otrzymany [w łuku wodorowo-rtęciowym ulega częściowo rozpadowi;

d) ciśnienie gazu, przy którym następuje stan równowagi chemicznej dla danego natężenia prądu, nie posiada wartości stałej. Nagromadzanie się związku HgH zwiększa prężność gazu, przy której ustala się równowaga chemiczna.

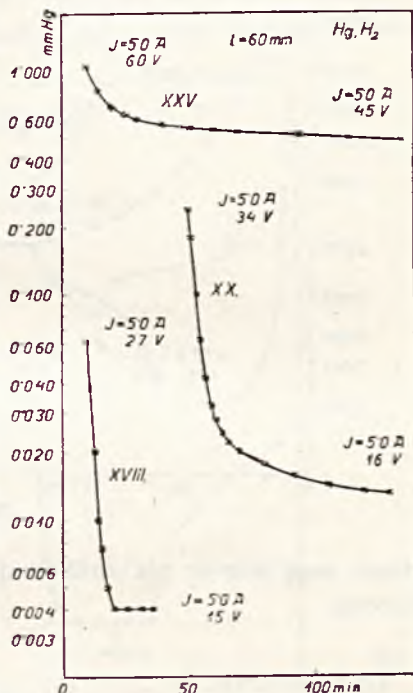
Rys. 13 przedstawia wykresy kolejnych pomiarów (od XVIII do XXIII) zmian prężności wodoru przy różnych natężeniach prądu. Potwierdzają one poprzednie wnioski. Dołączono tu wykresy wzrostu prężności wodoru po przerwaniu prądu.

Przy pomiarze XVIII, przy początkowym $p = 0,06$, $I = 7,5 A$, czy też przy pomiarze XIX, gdy $p = 0,007$ mm Hg szybkości wydzielania się wodoru są identyczne, z biegiem czasu malejące.

Trzy pomiary: XX, XXI i XXIII przy $p = 0,3 - 0,4$ mm Hg i przy prądach: 5 A, 7,5 A i 10 A, dają typy krzywych wzrostu prężności wodoru z chwilą przerwania prądu zupełnie identyczne i odtwarzalne.

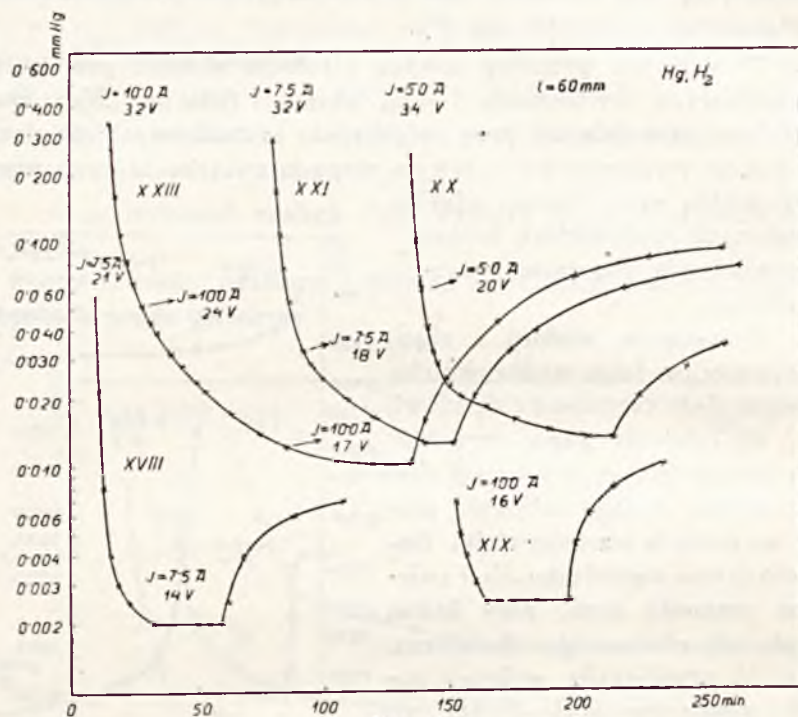
Wzrost prężności wodoru w powyższych przypadkach przedstawiony jest na wykresie milimetrowym na rys. 14.

W zakresie małych ciśnień wydzielonego gazu przyrosty prężności są proporcjonalne do czasu (okres czasu 100 — 150 min), zatem szybkość rozpadania się związku jest stała. Przy większych ilościach powsta-



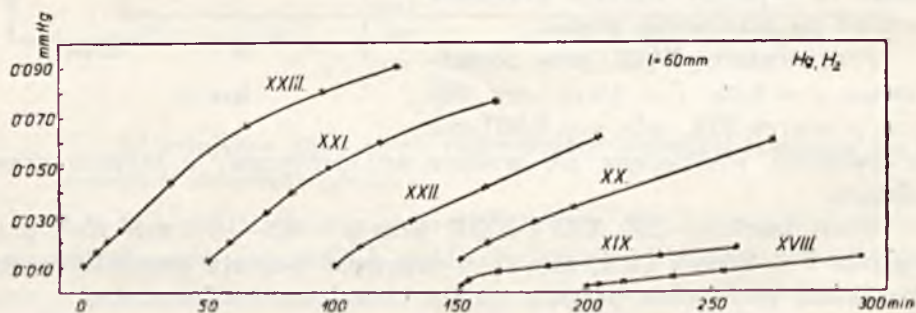
Rys 12

łego związku, gdy zakres zmian ciśnień wydzielonego gazu jest znaczny, szybkość rozpadania się HgH jest zasadniczo większa od poprzedniej,



Rys. 13

stałości swej jednak nie zachowuje, gdyż z biegiem czasu powoli maleje. Wniosek:

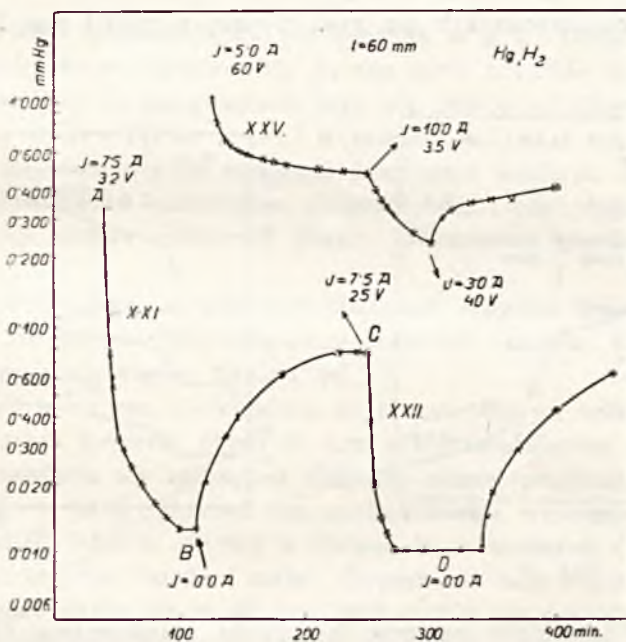


Rys. 14

e) szybkość rozpadania się związku HgH jest zależna od ciśnienia otaczającego go wodoru; maleje ona mianowicie ze wzrostem tego ciśnienia.

Celem przekonania się, że wzrost prężności gazu w lampie po przerwaniu prądu spowodowany jest istotnie wywiązywaniem się wodoru, a nie innymi okolicznościami, np. parowaniem samego związku HgH , trzeba było po pewnym czasie przerwy zapalić łuk ponownie; jeżeli wzrost prężności spowodowany był wydzielaniem się wodoru, to reakcja powinna zachodzić tak samo, jak zachodziła przedtem, przy zachowaniu tych samych pozostałych warunków doświadczenia. Na rys. 15 wykres XXI (krzywa $ABCD$) przedstawia zmianę prężności wodoru w doświadczeniu, przeprowadzonym w myśl powyższego rozumowania.

Część AB jest spadkiem prężności wodoru przy $I = 7,5 A$, $l = 6$ cm; BC — przedstawia wzrost prężności gazu przy lampie zgaszonej



Rys. 15.

($I = 0,0 A$); w momencie C zapalono lampę ponownie, przy $I = 7,5 A$ i przy $l = 6$ cm. Obserwujemy spadek ciśnienia analogiczny do gałęzi AB . Pozioma D , odpowiadająca prężności około $0,01$ mm Hg jest okresem ustalenia się równowagi chemicznej; po zgaszeniu lampy rozpoczyna się zupełnie analogicznie do poprzedniego rozpadanie się związku. Doświadczenie XXV przeprowadzono celem wyjaśnienia wpływu natężenia użytego prądu na stan prężności gazu, przy której ustala się równowaga chemiczna (patrz wniosek b).

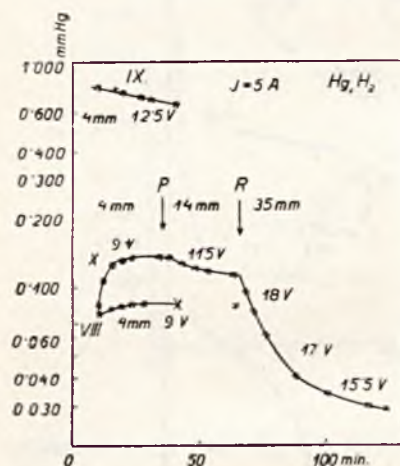
Przy $p = 6$ cm użyto $I = 5 A$. Gdy się zbliżono do stanu równo-

wagi, zwiększono natężenie prądu do $I = 10 \text{ A}$, a nie przerywając go, wskutek czego zwiększyła się szybkość reakcji; wreszcie nie osiągając prężności gazu, przy której ustala się równowaga chemiczna, odpowiadająca $I = 10 \text{ A}$, zmniejszono prąd do $I = 3 \text{ A}$; jak wykazuje wykres XXV na rys. 15 reakcja zaczęła przebiegać wstecz, mimo że łuk palił się dalej.

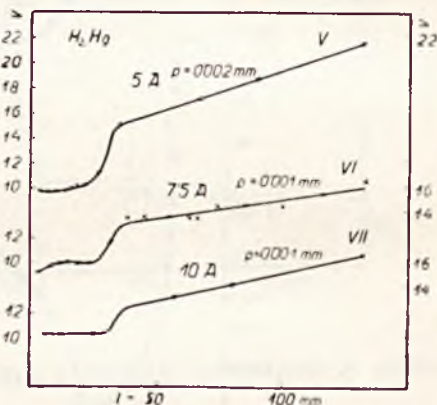
Zależność szybkości reakcji od napięcia na końcówkach lampy wykazuje rys. 16. Przy stałym natężeniu prądu można zmieniać napięcie na końcówkach lampy w sposób dwojaki:

1. przez zmianę prężności gazu przy niezmienniej długości łuku;
2. przez zmianę długości łuku przy stałej prężności gazu.

W doświadczeniu VIII na rys. 16 przy $p \approx 0,07 \text{ mm Hg}$, przy sta-



Rys. 16



Rys. 17

łym $I = 5 \text{ A}$ osiągnięto napięcie 9 V drogą zmniejszania l do $l = 4 \text{ mm}$. Wykres VIII wykazuje, że reakcja ma przebieg wsteczny, czyli że przeważa rozpad nagromadzonego związku. Gdy w doświadczeniu IX zwiększono prężność wodoru do $\sim 0,76 \text{ mm Hg}$, celem zwiększenia napięcia przy zachowaniu długości łuku 4 mm ($I = 5 \text{ A}$), reakcja zachodzi powoli. Wystarczyło w doświadczeniu X zmniejszyć ciśnienie wodoru do prężności użytej w doświadczeniu VIII (to samo l oraz I), ażeby przy napięciu 9 V rozpad Hg odbywał się znacznie prędzej, niż poprzednio w pomiarze VIII. Dzieje się to wskutek większej ilości związku. Rozpad ten w łuku elektrycznym (napięcie 9 V) posuwa się tak długo aż nastąpi ponownie stan równowagi chemicznej. Po osiągnięciu jej w punkcie P, nie zmieniając natężenia prądu, drogą zwiększenia długości

łuku do 14 mm zwiększono napięcie na łuku do 11,5 V. Zwiększone napięcie wywołało powolny przebieg reakcji. Gdy w punkcie *R* zwiększono *l* do 35 mm i osiągnięto tym sposobem 18 V, rozpoczął się przebieg reakcji bardziej energiczny, tak że po upływie czasu prawie 1 godz. ciśnienie wodoru spada z 0.1 do 0.03 mm Hg. Wniosek:

f) napięcie 9 V na końcówkach lampy jest bliskie tego minimalnego napięcia, przy którym nie może zachodzić reakcja chemiczna pomiędzy wodorem i rtęcią w łuku wodorowo-rtęciowym.

§ 6. Charakterystyka łuku wodorowo-rtęciowego.

Wygląd łuku rtęciowego był już opisany w § 3. Dodać tu należy, że przy długości łuku mniejszej niż 30 mm ginie zupełnie zorza dodatnia i wówczas napięcie na końcówkach jego nie zależy od długości.

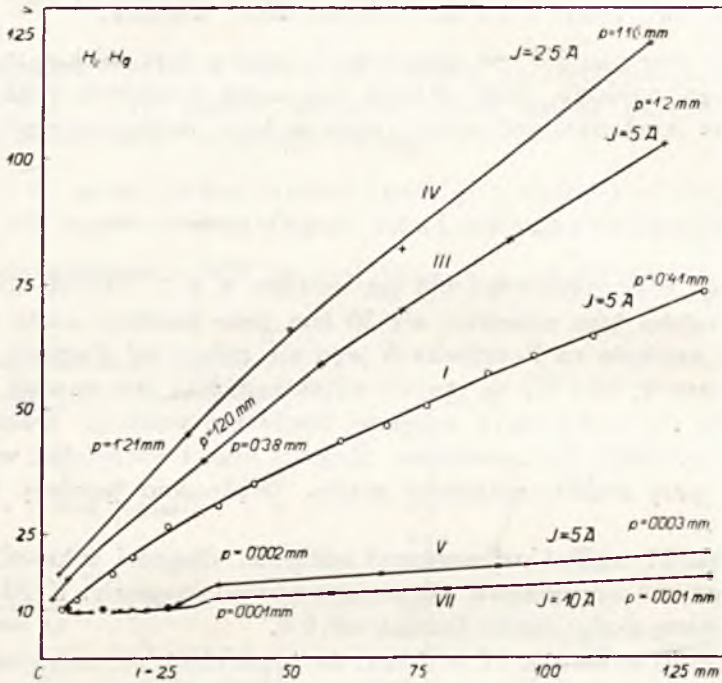
Wykresy V, VI i VII na rys. 17 wyjaśniają, jaki jest spadek napięcia wzdłuż łuku rtęciowego przy znikomej domieszce wodoru. Odnośne pomiary przeprowadzono zmieniając długości łuku i odczytując wskazania woltmetru przy stałym natężeniu prądu. Wykonano pomiary dla 5 A, 7,5 A i 10 A.

Na rys. 17 wzdłuż osi poziomej odcinano długości łuku w milimetrach, wzdłuż zaś osi pionowej zaznaczano odnośne napięcia. Każda krzywa posiada własną skalę napięć liczoną od 9 V.

Z wykresów na rys. 17 widzimy, że niezależnie od natężenia prądu, w łuku rtęciowym krótkim, około 30 mm, nie posiadającym zorzy dodatniej, spadek napięcia nie zależy od długości ciemni przykatodowej i wynosi około 9,5 — 10 V. Spadek ten zachodzi więc wyłącznie na płamce katodowej; jeżeli istnieje on też w ciemni, to w stosunku do spadku na płamce katodowej jest bardzo mały. Dopiero w łuku rtęciowym, posiadającym długość około 30 — 40 mm, gdy zjawia się początek zorzy dodatniej, następuje skok napięcia. Skok ten jest bardziej gwałtowny przy mniejszych natężeniach prądu. W zorzy dodatniej następuje spadek napięcia proporcjonalny do długości zorzy, zależny jest jednak od natężenia prądu. Spadek ten $\frac{\Delta V}{\Delta l}$ w zorzy dodatniej przy natężeniu prądu 10 A

wynosi $0,4 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$, zaś przy 5 A wynosi $0,6 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$. Przy większych ciśnieniach wodoru, jak wykazuje rys. 18, wzrost napięcia zaczyna się przy długościach łuku znacznie mniejszych, gdyż ze wzrostem ciśnienia gazu skraca się ciemnia przykatodowa. Spadek napięcia w zorzy dodatniej w pomiarze 1 rys. 18 przy $I=5 \text{ A}$ i $p=0,41 \text{ mm Hg}$ wynosi: $\frac{\Delta V}{\Delta l} = 4,5 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$,

zaś przy $p = 1,2 \text{ mm Hg}$ (to samo $I = 5 \text{ A}$) $\frac{\Delta V}{\Delta l} = 7 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$. Ujmujemy wyniki pomiarów w tablicy 1. Wnioskujemy, że spadek napięcia na



Rys. 18

centymetr długości zorzy wzrasta ze zwiększeniem prężności wodoru oraz ze zmniejszeniem natężenia prądu.

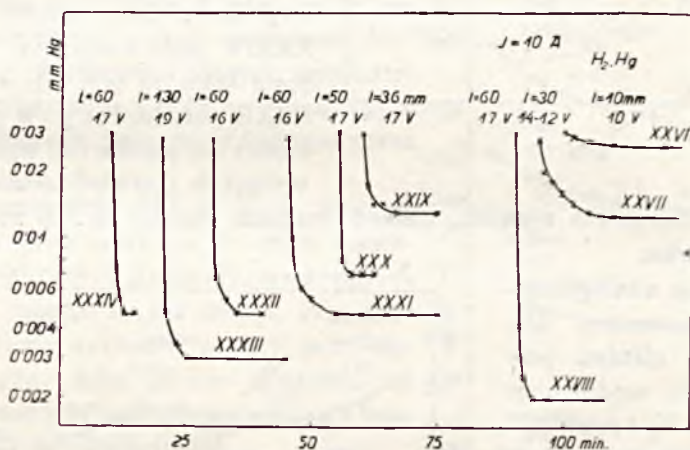
TABLICA I

L. p.	Amp.	mm Hg	$\frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$
I	5	0,41	4,5
III	5	1,2	7
IV	2,5	1,16	8,5
V	5	0,002	0,6
VI	10	0,001	0,4

§ 7. Umieszczenie reakcji chemicznej.

Widma, sfotografowane zapomocą spektrografów oraz wizualnie zbadane nie dają pewności wnioskowania co do umiejscowienia reakcji chemicznej, zachodzącej w łuku rtęciowym, z tego powodu, że prążki i pasma ciągną się od plamki katodowej przez ciemnię przykatodową i zorzę dodatnią do anody, i posiadają w swej długości różne natężenia. Nie dało się przytem stwierdzić braku pasm związku w którymkolwiek elemencie łuku.

Celem wykrycia owego miejsca łuku, w którym reakcja zachodzi najprędzej, zmieniano długość łuku; wyeliminowano w ten sposób w łuku krótkim wpływ zorzy dodatniej, ewentualnie znacznej części ciemni przy-



Rys. 19

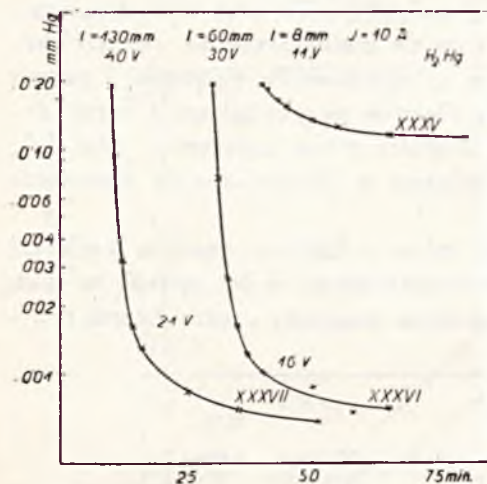
katodowej; mierząc zaś spadek ciśnienia wodoru, zbadano szybkość reakcji najpierw w plamce katodowej, następnie w plamce i ciemni przykatodowej i t. d.

Pomiary XXVI, XXVII i XXVIII na rys. 19 pokazują szybkość zużycia się wodoru przy początkowych: prężności 0,03 mm Hg i prądzie 10 A, lecz przy różnych długościach łuku. Łuk dziesięciomilimetrowy wykazuje bardzo nikły spadek ciśnienia; wówczas gdy łuk przy $l = 30$ mm, — gdy wskutek zjawiania się zorzy dodatniej następuje skok napięcia, — daje nam znacznie prędszy przebieg reakcji.

Łuk długości 60 mm (pomiar XXVIII), gdy zorza dodatnia prawie równa się ciemni przykatodowej daje przebieg reakcji bardzo prędkiej i bardzo niski poziom ciśnienia równowagi chemicznej.

Pomiary XXIX, XXX i XXXI rys. 19, przeprowadzone w tych samych

warunkach początkowego ciśnienia i natężenia prądu, potwierdzają w zupełności zarówno pomiary poprzednie jak i odtwarzalność zjawiska.



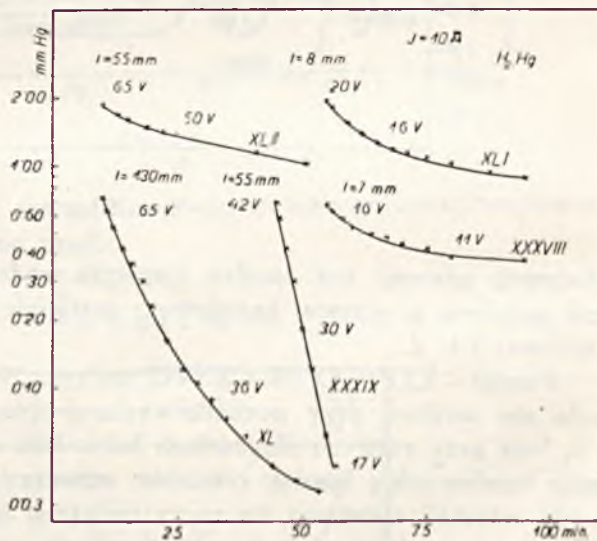
Rys. 20

kolwiek ubocznych zjawisk, nawet rozpadu (małej ilości) nagromadzonego związku.

Zupełnie analogiczne wyniki otrzymano dla większych ciśnień początkowych wodoru, $p = 0,2$ mm Hg i przy natężeniach prądu $I = 10$ A. Wyniki przedstawiono na wykresach XXXV, XXXVI i XXXVII na rysunku 20.

W pomiarze XXXV przy $l = 8$ mm szybkość reakcji jest bardzo mała w stosunku do szybkości przy $l = 60$ mm (wykres XXXVI), gdy istniała zorza dodatnia. Zwiększenie odległości łuku do 130 mm nie powoduje wzrostu szybkości reakcji, obniża tylko cokolwiek, jak poprzednio, stan ciśnienia wodoru przy równowadze chemicznej.

Pomiary XXXII, XXXIII i XXXIV, których wykresy umieszczone są na tymże rys. 19, przeprowadzono w tym celu, by zbadać wpływ długości zorzy dodatniej na szybkość reakcji. W pomiarze XXXIII przy długości zorzy dodatniej przeszło trzy razy większej niż w pomiarze XXXII szybkość reakcji jest taka sama, obniżył się natomiast nieznacznie poziom ciśnienia równowagi chemicznej. Następny pomiar XXXIV, jako kontrolny, przy długości łuku 60 mm jak w pomiarze XXXII potwierdza go w zupełności; usuwa też możliwość wpływu w powyższych doświadczeniach jakich-



Rys. 21

Przeprowadzone w tym samym kierunku badania z większymi początkowymi ciśnieniami wodoru wykazały, iż rozpad związku wpływa zakłócająco na szybkość reakcji.

Przy długości łuku 7 mm w pomiarze XXXVIII rys. 21 przy ciśnieniu początkowym 0,7 mm Hg szybkość reakcji jest znacznie mniejsza i poziom ciśnienia równowagi chemicznej jest daleko wyższy, niż w łuku 55 mm długości w następnym pomiarze XXXIX; natomiast przy długości łuku 130 mm w pomiarze XL szybkość reakcji już maleje pomimo zwiększenia długości łuku; dzieje się to wskutek zakłócającego wpływu rozpadu nagromadzonego związku HgH .

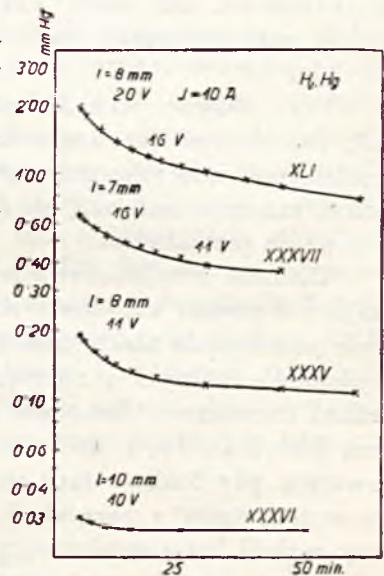
Zaznaczyć tu należy, że przy użytych ciśnieniach początkowych wodoru 0,7 mm Hg w powyższych trzech doświadczeniach ciemnia przykatodowa jest już bardzo krótka, a więc są to porównania szybkości reakcji chemicznej, która zachodzi w plamce i ciemni przykatodowej z szybkością reakcji w całym łuku, gdzie dominującą jego część zajmuje zorza dodatnia.

W pomiarach XLI i XLII, których wykresy podane są na rys. 21, przy ciśnieniach początkowych 2 mm Hg , ciemni przykatodowej prawie że już nie ma. Przy długości łuku 8 mm szybkość reakcji jest większa niż przy łuku 55 mm długości, co spowodowane jest rozpadem związku i brakiem ciemni przykatodowej.

Rys. 22 podaje zestawienie spadku ciśnienia wodoru przy różnych ciśnieniach początkowych w łuku mniejwięcej jednokowej długości i przy natężeniu prądu 10 A.

W przypadku małych ciśnień (0,03 mm Hg w pomiarze XXXVI) szybkość przebiegu reakcji jest znacznie mniejsza niż przy ciśnieniach większych, dlatego, że tu działanie zachodzi tylko w plamce i w jednej trzeciej części całkowitej długości ciemni przykatodowej; przy ciśnieniach początkowych większych w łuku o niezmienniej długości zjawia się trzeci element łuku — zorza dodatnia. Wówczas reakcja ma przebieg znacznie szybszy. Zwiększanie się jednak długości zorzy dodatniej, nawet trzykrotnie, znacznego wpływu na reakcję nie posiada. Dla osiągnięcia więc większej szybkości reakcji jest niezbędna obecność ciemni przykatodowej, a raczej może strefy przejściowej od ciemni do zorzy dodatniej.

Porównywując otrzymane wyniki z wykresami charakterystyki łuku,



Rys. 22

(rys. 17 i 18) można wysnuć wniosek, że reakcja przebiega najszybciej w tych częściach łuku, gdzie jest większa energja, czyli większy spadek napięcia na 1 cm łuku. Największa jest ona w plamce i w strefie przejściowej od ciemni przykatodowej do zorzy dodatniej. Jeżeli zaś pomiary spadku ciśnienia wodoru wykazały, że właśnie w plamce katodowej, gdzie jest największa energja, szybkość reakcji jest najmniejsza, to okoliczność tę wytłumaczyć można najszybszym rozpadem związku właśnie w plamce katodowej dzięki najwyższej temperaturze w niej panującej.

Że zorza dodatnia nie jest miejscem szybkiej reakcji chemicznej, dowodzi fakt, iż trzykrotne zwiększenie zorzy dodatniej bardzo nieznacznie wpływa na szybkość przebiegu reakcji. Miejscem tem jest zatem ciemnia przykatodowa, lub może strefa przejściowa, którą charakteryzuje nagły wzrost różnicy napięć na 1 cm długości łuku, wykazany na wykresach rys. 17 i 18.

Przy długości łuku 30 mm, gdy zjawia się strefa przejściowa, szybkość reakcji jest już znacznie większa, niż przy $l = 10$ mm, gdy strefy przejściowej zdecydowanie nie było; szybkość ta przy $l = 30$ mm jest jednak znacznie mniejsza, niż przy $l = 60$ mm, gdy strefa przejściowa zdecydowanie jest obecna.

Ciemnia przykatodowa jest miejscem, w którym się skrapla wytryskający z plamki katodowej strumień pary rtęci. Powstająca ciekła rtęć, obok podniecenia elektrycznego cząstek reagujących chemicznie, jest prawdopodobnie jednym z niezbędnych czynników, powodujących przebieg reakcji chemicznej. Założenie powyższe zgadza się z wynikami doświadczeń *Bonhoeffera*, który stwierdził, że pasma wodoru rtęci wcale nie powstają, gdy brakuje fazy ciekłej, pomimo, że aktywny wodór znajduje się w zetknięciu z parą rtęci. Wnioskuje on, że HgH tworzy się tylko przy reakcji heterogenicznej z ciekłą rtęcią.

Janicke i *Lau* również stwierdzają, że widmo pasmowe znika, gdy znikają kropelki rtęci, osiadające na ścianach rurki.

Jeżeli wniosek *Bonhoeffera* jest słuszny, to jest zrozumiałą rzeczą, dlaczego reakcja HgH nie zachodzi w plamce katodowej. Jest ona bowiem miejscem parowania rtęci, a nie jej skraplania się.

§ 8. Działanie fotochemiczne.

G. Cario i *J. Franck*¹²⁾ w roku 1922 badali możliwość zdysonowania wodoru na drodze optycznej, zapomocą absorpcji przez parę rtęci rezonancyjnego prążka 2536. Musiało się do wodoru dodać pary rtęci, która nader energicznie pochłania powyższy prążek. To też w rurce kwarcowej, wypełnionej wodorem o prężności około 0,12 mm *Hg*, umie-

szczali oni tlenek miedzi. Celem zwiększenia prężności pary rtęci ogrzewali rurkę piecykiem elektrycznym do 45°C . Całość naświetlali promieniami lampy kwarcowej chłodzonej silnym strumieniem powietrza. Po upływie prawie 4 godz. naświetlania, ciśnienie wodoru z $\sim 0,12$ zmniejszyło się do $\sim 0,09$ mm Hg , przyczem następowała redukcja tlenu miedzi. Powstającą wodę pochłaniano pięciotlenkiem fosforu i wymrażano ciekłym powietrzem. Zjawisko powyższe występowało tylko wówczas, gdy istniała absorbcja prążka 2536.

Stwierdzony przez *Cario* i *Franka* fakt fotochemicznego działania dzięki pobudzeniu rtęci przez absorbcję prążka rezonancyjnego, może nasunąć przypuszczenie, że w łuku wodorowo-rtęciowym zachodzi również reakcja o charakterze fotochemicznym.

Celem stwierdzenia, o ile przypuszczenie powyższe jest słuszne w przypadku łuku wodorowo-rtęciowego, była umieszczona tuż przed lampą kwarcową kolba również kwarcowa *A* (rys. 2). Kolbę, w której znajdowało się nieco rtęci, wypełniono wodorem i załączono do manometru *Mac-Leda*, otwierając kurek K_3 . Lampę kwarcową oczywiście wyłączono zamknięciem kurka K_1 . Temperaturę kolby podnoszono do 60°C i pomimo całodziennego naświetlania jej lampą kwarcową, chłodzoną przepływającą wodą, manometr nie wykazał spadku ciśnienia wodoru w kolbie, jeżeli pominąć niewielkie wahania, odpowiadające ewentualnym zmianom temperatury kolby. Pomimo pochłaniania przez parę rtęci w kolbie prążka rezonancyjnego 2536, jak to stwierdzono spektrograficznym zdjęciem, reakcja fotochemiczna pomiędzy wodorem i rtęcią nie występuje. Nie może zatem ona zachodzić i w łuku wodorowo-rtęciowym przy moich warunkach doświadczenia.

§ 9. Wnioski.

1. Mamy dwa dowody stnienia reakcji chemicznej pomiędzy Hg i H_2 w łuku wodorowo-rtęciowym:

- a) prędki spadek ciśnienia wodoru;
- b) istnienie widma pasmowego.

2. Związek chemiczny HgH jest ciałem stałym, ulegającym częściowo rozpadowi. Jest on prawdopodobnie w rtęci nierozpuszczalny.

3. Szybkość reakcji wzrasta ze zwiększeniem natężenia prądu łuku elektrycznego.

4. Tworzeniu się związku HgH towarzyszy ustalenie się prężności wodoru, przy której następuje równowaga chemiczna. Wielkość tej prężności zależy od natężenia prądu i ilości powstałego związku; obniża się ona ze zwiększeniem natężenia prądu.

5. Przy różnicy potencjałów na łuku 11 V reakcja zachodzi nadzwyczaj powoli. Poniżej 9 V praktycznie reakcja nie zachodzi.

6. Reakcja w łuku wodorowo-rtęciowym posiada najszybszy przebieg w ciemni przykatodowej, ewentualnie w strefie przejściowej od ciemni do zorzy dodatniej.

7. Reakcje fotochemiczne w łuku wodorowo-rtęciowym nie odgrywają żadnej roli przy zaobserwowanej szybkości zużywania się wodoru.

8. Szybkość rozpadania się związku jest zależna od ciśnienia—małeje ona ze wzrostem ciśnienia wodoru.

9. Widmo płamki katodowej łuku rtęciowego chłodzonego (czystego) jest najzupełniejszym widmem rtęci w łuku elektrycznym.

10. Widmo płamki katodowej w łuku wodorowo-rtęciowym jest najzupełniejszym widmem owego łuku.

11. Wodór w łuku rtęciowym nie powoduje żadnych zakłóceń w promieniowaniu rtęci.

Widmo łuku wodorowo-rtęciowego składa się:

a) z prążków rtęciowych ujętych w serje, których nośnikami są atomy Hg .

b) z prążków rtęciowych iskrowych, których nośnikami są jony Hg^+ .

c) z prążków rtęciowych t. zw. *enhanced lines* i innych, których nośniki są jeszcze nieznanne;

d) z prążków wodorowych, których nośnikami są atomy wodoru H ;

e) z prążków wodorowych, których nośnikami są drobiny wodoru H_2 ;

f) z pasm związku wodoru i rtęci, których nośnikami są drobiny HgH .

13. Widmo wodoru w łuku wodorowo-rtęciowym przy znikomo małych ilościach wodoru jest emitowane przeważnie przez cząsteczki H_2 .

14. Ze wzrostem ciśnienia wodoru emisja jego atomów H wzrasta znacznie prędzej, niż emisja cząsteczek H_2 .

15. W dowolnych warunkach prężności wodoru promieniowanie pasm drobiny HgH zachodzi łatwiej i znacznie energiczniej, niż promieniowanie widma wodorowego.

16. Promieniowanie [pasm przez drobiny HgH ze wzrostem prężności wodoru wzrasta do pewnego maximum, przy którym energia tego promieniowania jest tego samego rzędu, co energia promieniowania widma rtęciowego.

Praca ta została wykonana przy katedrze Fizyki B Politechniki Lwowskiej pod kierunkiem P. Prof. Dr. C z e s ł a w a R e c z y ń s k i e g o.

Uważam za swój zaszczytny obowiązek złożyć mu wyrazy serdecznej wdzięczności za wskazanie samego tematu, liczne i cenne wskazówki, których mi nigdy nie szczędził, oraz za zainteresowanie, z jakim śledzi postępy tej pracy.

Pragnę również wyrazić podziękowanie Departamentowi Nauki Ministerstwa W. R. O. P. za udzielenie zasiłku pieniężnego na zakup spektrografu, który mi w tej pracy oddał wielkie usługi.

LITERATURA.

1. I. M. Eder u. E. Valenta Die verschiedenen Spektren des Quecksilbers. *Ann. d. Phys.* 55. S. 479. (1895).
2. E. Gehrke u. L. C. Glaser. Über die Feinstruktur von Bandenspektren. *Ann. d. Phys.* 65. S. 605. (1921).
3. L. Janicki u. E. Lau. Über den Einfluss metallischer Oberflächen auf die Spectren von Hg, Cd, He und O. *Ann. d. Phys.* 71. S. 562. (1923).
4. E. Hulthén. Untersuchung über das Bandenspektrum des Quecksilbers. *ZS. f. Phys.* 32. S. 32. (1925).
5. Compton. a. Turner. *Phil. Mag.* 48. p. 360. (1924).
6. A. Sołtan. Widmo pasmowe rtęci. *Spraw. i prace Pol. Tow. Fiz. zeszyt IV str. 44.* (1925).
7. K. F. Bonhoeffer. *ZS. f. Phys. Chem.* 116. S. 392. (1925).
8. A. Kratzer. *ZS. f. Phys.* 13. S. 82. (1923).
9. H. Ludolff. *ZS. f. Phys.* 34. S. 485. (1925).
39. S. 528. (1926).
10. A. Sołtan. Warunki powstawania nośników pasm wodorowo-rtęciowych. *Spraw. i prace Pol. Tow. Fiz. zeszyt VII str. 69.* (1926).
11. A. Günther-Schulze. Die Vorgänge an der Kathode des Quecksilbervacuumlichtbogen. *ZS. f. Phys.* 11. S. 74. (1922).
12. G. Cario u. J. Franck. Über Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch angeregte Quecksilberatome. *ZS. f. Phys.* 11. S. 161. (1922).

Rękopis otrzymany d. 5 października 1927.

S. Kalandyk, L. Kozłowski i T. Tucholski

Widma metali w eksplodujących gazach

Die Metallspektren in Explosionsgasgemischen

Zusammenfassung

Der Zweck dieser Arbeit ist die Untersuchung von Metallspektren in Explosionsgemischen von $H-O$, $CO-O$ und Leuchtgas-Sauerstoff. Die Versuche wurden nach dem in Fig. 1 dargestellten Schema ausgeführt. Die Explosionen fanden in der Stahlbombe *A* statt, deren Inhalt 0,9 *L* betrug. Das pulverisierte Salz wurde mit feinem Sand gemischt, aus der Dose *B* in die Röhre *K* in ihrer ganzen Länge geschüttelt, und durch eben diese Röhre wurde das Gas aus dem Gasometer geleitet und mit dem Staub des Metallsalzes gesättigt.

$Sr Cl_2$ -Salz. Das Explosionsspektrum ist identisch mit dem Spektrum dieses Salzes in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Fast vollständig verschwinden nur die Banden $Sr Cl_2$, die zwischen 3650 und 4130 gelegen sind. In der Fig. 2 ist unten das $Sr Cl_2$ -Spektrum in der Wasserstoff-Sauerstoff flamme nach dem Atlas von Eder-Valenta wiedergegeben, oben das Explosionsspektrum desselben Salzes. Die Linien des Metalls im Explosionsspektrum sind scharf ausgeprägt mit Ausnahme der Linie 4608, die bei Steigerung der Konzentration sich umkehrt und asymmetrisch breiter wird (stärker nach dem roten, als nach dem violetten Ende zu). Die Fig. 3 stellt die Schwärzungskurve für die Linie 4608 dar die durch Photographieren der mit $Sr Cl_2$ gefärbten Bunsenflamme erhalten wurde (die Kurve oben) und drei Kurven die durch Photographieren der Explosionen mit verschiedenen Salzmenngen erhalten wurden. Innerhalb der Messungsgenauigkeit wurde eine Verschiebung der Explosionskurve gegenüber derjenigen der Flamme nicht beobachtet. Eine geringe asymmetrische Verbreiterung der Linie 4608 wurde ebenfalls durch Zusatz von KCl zum Knallgas hervorgerufen. In der Fig. 5 oben ist die Schwärzungskurve der Linie 4608 in dem Falle dargestellt, wo sich in der Bombe nur $Sr Cl_2$ -Salz befand, unten dagegen in dem Falle, wo in die Bombe die Mischung $Sr Cl_2$ mit KCl eingeführt wurde.

$Ca Cl_2$ -Salz. Das Explosionsspektrum unterscheidet sich von Flammspektrum durch grössere Intensität der Funkenlinien *H* und *K* und

auch durch das vollständige Verschwinden der für die Verbindung $CaCl_2$ charakteristischen Banden zwischen 3969 und 3652. (In der Fig. 6 der ultraviolette Teil in der Fig. 7—das sichtbare Spektrum und unten die Wiedergabe des Flammenspektrums).

Fe SO₄—Salz. Die Eisenlinien des Explosionsspektrums sind in der Tabelle I zusammengestellt. Die Kolonne IV bezieht sich auf die Explosionsmischung $2H_2 + O_2$, V auf die Mischung $2CO + O_2$, und VI auf die Mischung Leuchtgas—Sauerstoff. Zum Vergleich sind die Messresultate von Auerbach in der Bunsenflamme (Kolonne I) und in der Gebläseflamme aus Leuchtgas und Sauerstoff (II) ausgeführt, die Kolonne III enthält die Messresultate von Hemsalech in der Wasserstoff—Sauerstoffflamme. Das Explosionsspektrum im Gemisch $H-O$ ist fast identisch mit dem Flammenspektrum. Es wurden folgende von Hemsalech nicht angegebene Linien 3498, 3521 und 4261 beobachtet. Das Explosionsspektrum endet auf der Wellenlänge ca 3400, während das Flammenspektrum bis an 2483 beobachtet wurde (Fig. 8—unten das Bogenspektrum).

Cu Cl₂—Salz. Das Metallspektrum in $H-O$ ist mit dem der Wasserstoff—Sauerstoffflamme identisch. Eine Änderung erfährt nur das Bandenspektrum. (Fig. 9).

Eingegangen am 1 November 1927.

1. Widma metali.

Widma metali w eksplodujących gazach były badane w 1884 roku przez Liveinga i Dewara¹⁾. Umieszczając sól w żelaznej rurze, wypełnianej mieszaninami $H-O$, $CO-O$, C_xH_y-O , Liveing i Dewar obserwowali w chwili wybuchu linjowe widmo metalu, wchodzącego w skład badanej soli. Niedawno to samo zjawisko opisał po raz drugi Lafitte²⁾.

Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie charakterystycznych cech widma wybuchowego i porównanie go z widmem płomiennem i łukowem.

2. Metoda badania.

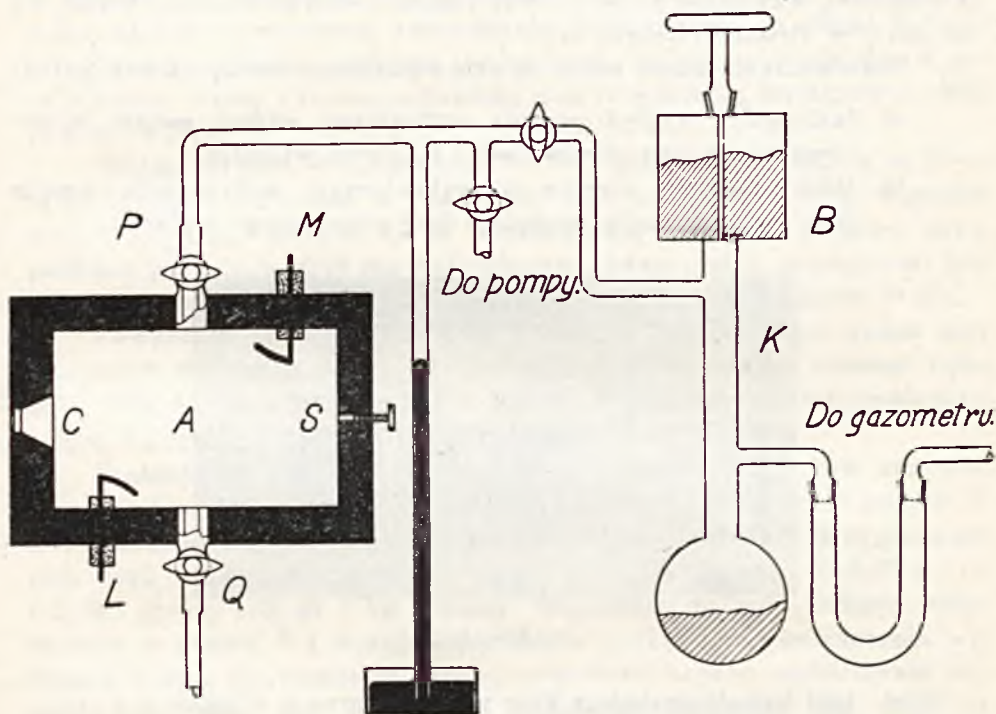
Schemat aparatury, używanej do badania widm eksplozyjnych, wyobrażony jest na rys. 1. Wybuchy zachodziły w stalowej bombie A o pojemności 0,9 litra; ściany bomby były bardzo grube (3 cm.) w celu zmniej-

¹⁾ Liveing und Dewar. Fortschritte d. Physik, t. XL, 1884, p. 99.

²⁾ Lafitte. Annales de Physique, t. 4, 1925, p. 690.

szenia ogrzewania. Otwór *O*, ustawiany przed szczeliną spektrografu, był zakryty kwarcowym okienkiem, drugi otwór *S* służył do nastawiania okienka *O* i w czasie pracy zakręcał się śrubą. Elektrody *L* i *M* były połączone z cewką Ruhmkorffa i dawały jednocześnie dwie iskry do powierzchni bomby. Kurki *P* i *Q* służyły do wprowadzania gazów.

Doświadczenia zasadniczo wykonywane były w mieszaninie $H-O$; w poszczególnych przypadkach używane były mieszaniny $CO-O$ i gaz świetlny — tlen lub powietrze. Tlenek węgla dobywany był przez dzia-



Rys. 1

łanie kwasu siarkowego na kwas szczawiowy. Otrzymany gaz był przepłukiwany w stężonym roztworze $NaOH$ i przechowywany w gazometrze, wypełnionym wodą. Wodór i tlen były technicznego pochodzenia.

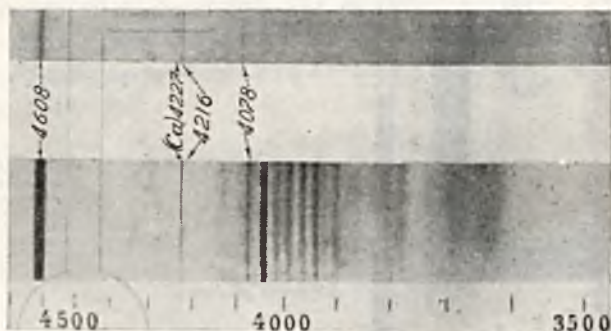
Wprowadzenie soli do bomby odbywało się w następujący sposób. Mieszanina drobnego piasku i starannie wysuszonej i sproszkowanej soli umieszczona była w puszcze *B*, skąd można ją było wysypywać wzdłuż rurki *K* przez niewielki otwór w dnie puszczy. Gaz, idący z gazometru do bomby, nasyczał się pyłem soli i świecił w chwili wybuchu bardzo jasno.

Zdjęcia widm w części pozafioletkowej wykonywane były przy po-

mocy kwarcowego spektrografu Steinheila o dwu pryzmatach, zaopatrzonego w obiektywy o średnicy 45 mm i ogniskowej $F_D = 87$ cm. Dla fotografowania widzialnego widma stosowany był spektrograf własnego wykonania, o ogniskowej obiektywów = 80 cm., zaopatrzony w pryzmat Zeiss'a. Zdjęcia widzialnego widma dokonywane były na płytach Extra-Rapides Lumière'a, a pozafioletowego na płytach Antihalo Lumière'a lub Westendorpa. Wykonanie wyraźnego zdjęcia wymagało od 10 do 20 wybuchów. Ponieważ najbardziej interesowały nas ewentualne zmiany widma w fioletowej, względnie pozafioletowej części, fotografowaliśmy widmo od ca. $0,5 \mu$ w stronę krótszych fal.

Doświadczenia nasze miały na celu wyjaśnienie następujących pytań:

- jaki ogólny wygląd posiada wybuchowe widmo metalu w porównaniu z jego płomiennym i łukowym widmem.
- jakie położenie zajmują w wybuchowym widmie linie metalu (czy są przesunięte względem linii płomiennego widma?)



Rys. 2

- jaki kształt posiadają linie w wybuchowym widmie.
- jakiej zmianie ulega widmo jednego metalu w obecności soli innego metalu.

Badaniu były poddane sole *Sr*, *Ca*, *Fe* i *Cu*. Ogólny wygląd widma był badany we wszystkich przypadkach. Kształt linii był badany tylko w *Sr* i *Ca*, które dają najbardziej jaskrawe widma.

3. Doświadczenia ze strontem.

Stront wprowadzany był do bomby w postaci soli *Sr Cl₂*. Widmo strontu, otrzymane przy eksplozjach gazu piorunującego, koincyduje w zupełności z widmem tej soli w płomieniu wodorotlenowym, otrzymanem

przez Edera i Valentę i podaniem w ich atlasie¹⁾). Idąc od fiołkowego końca, napotykamy w widmie eksplozyjnym następujące wyraźne linje: 4078, 4216, 4608, 4722, 4742, 4784, 4812, 4832, 4872, 4876, 4962, 4968 A. U.

Pomiędzy temi linjami znajduje się znaczna ilość pasm, położenie których również koincyduje z pasmami, obserwowanemi przez Edera i Valentę. Zaznaczyć jednak należy, iż grupa pasm w pozafiołkowej części widma od 3650 do 4130, którą przypisujemy cząsteczce $SrCl_2$, występująca zupełnie wyraźnie w płomieniu, jest ledwo dostrzegalna w widmie eksplozyjnym, jak to można stwierdzić na rys. 2, w którym dolne zdjęcia przedstawia reprodukcję widma $SrCl_2$ z atlasu Edera i Valenty, a górne wyobraża wybuchowe widmo tej samej soli w pozafiołkowej części. (To samo zjawisko jeszcze wybitniej występuje w przypadku $CaCl_2$).

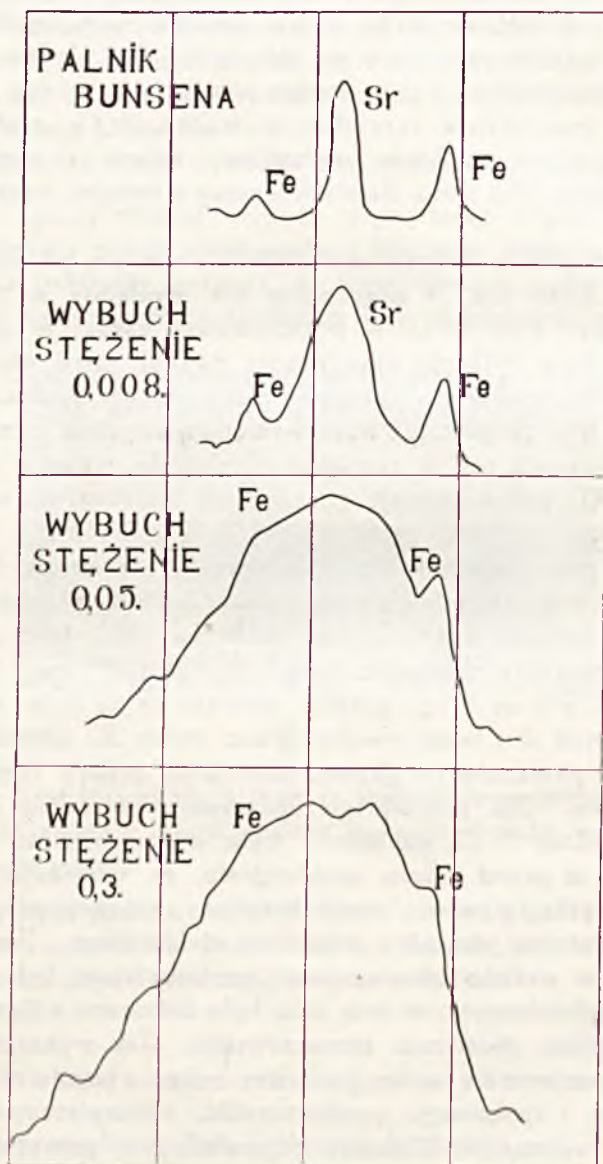
Widmo strontu w mieszaninie $CO-O$ różni się od widma w $H-O$ tylko brakiem kilku linii, a mianowicie nie wystąpiły w tym wypadku linje 4722, 4742, 4784 A. U. W pozafiołkowej części w obydwu przypadkach poza linją 4078 nie napotykamy żadnej ostro zaznaczonej linii tylko wspomnianą grupę prążków, przypisywanych cząsteczkom $SrCl_2$.

Powyżej wyszczególnione linje występują zupełnie ostro nawet przy znacznych stężeniach soli w eksplodującym gazie, wyjątek stanowi tylko linja 4608 A. U., której kształt i szerokość zależne są od zawartości soli w bombie.

Stężenie pary metalu w eksplodującym gazie można było zmieniać przez dodanie większej lub mniejszej ilości soli do piasku w puszcze *B*. Dla zbadania wpływu stężenia soli na kształt linii 4608 przygotowane były trzy mieszaniny piasku z solą: 1) 0,008 gr. cz. 2) 0,05 gr. cz. i 3) 0,3 gr. cz. soli na 1 kg. piasku; mieszaniny te były kolejno umieszczane w puszcze *B* i wysypywane przez rurkę *K*. Doświadczenia wykonane były z piorunującym gazem, szerokość szpary spektrografu wynosiła 0,017 mm. Dla dokładnego oznaczenia położenia linii 4608 na eksplozyjne widmo $SrCl_2$ nakładane było widmo żelaza, fotografowane w ten sposób, iż przed szparą spektrografu, po usunięciu bomby, ustawiana była płytka gipsowa, oświetlana ze znacznej odległości łukiem *Volty*, utworzonym pomiędzy żelaznemi elektrodami. Pozatem położenie linii 4608 w widmie eksplozyjnym porównywane było z położeniem jej w widmie płomiennem; w tym celu było dokonane zdjęcie widma soli $SrCl_2$ w malutkim płomieniu bunsenowskim. Jak wykazały próbne doświadczenia, porównanie widm pomiędzy sobą wymaga niezmiernie stałej temperatury i spokojnego pomieszczenia, zabezpieczonego od wszelkiego rodzaju wstrząsów. Ubikację, odpowiadającą powyższym wymaganiom, uprzejmie udzielił nam prof. *Hrynakowski* w swym zakładzie,

¹⁾ Atlas typischer Spektren. Wien, 1911.

mieszczącym się w suterenach zamku poznańskiego. Aparatura była ustawiona na podjum, wmurowanem bezpośrednio w ziemię, wahania temperatury nie przekraczały 1°C . Otrzymane zdjęcia były fometrowane w warszawskim instytucie fizycznym na mikrofotometrze Kocha. Krzywe zaczerpnięcia (nie redukowane na krzywe intensywności) wyobrażone



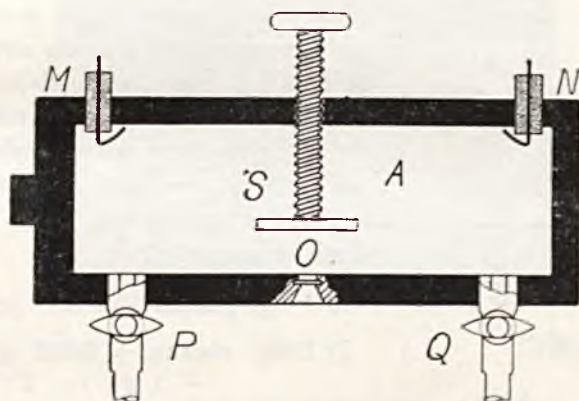
Rys. 3

są na rys. 3, w którym górna krzywa odnosi się do widma płomiennego, a trzy dolne do wybuchowego. Na każdym rysunku przytoczone są również dwie orientacyjne linie *Fe*, pomiędzy którymi znajduje się wymieniona linia strontu 4608.

Przytoczone wykresy pozwalają zrobić następujące wnioski:

- przy zwiększaniu stężenia soli linia 4608 odwraca się i rozszerza asymetrycznie: ku czerwonemu końcowi widma silniej, niż ku fioletowemu.
- w granicach ścisłości pomiaru linia 4608 w wybuchającym gazie nie jest przesunięta względem tej samej linii w widmie płomiennem.

Z przytoczonych wykresów wybuchowych tylko pierwszy może być użyty do porównania z wykresem płomiennym, ponieważ inne są zniekształcone przez absorbcję własną.



Rys. 4

Zaznaczyć należy, że aparatura nasza posiadała niewielką dyspersję (w okolicy badanej linii 15 A. U. na 1 mm), a najmniejsze przesunięcie maximum, jakie mogło być dostrzeżone, wynosiło 0,3 A. U. Zważywszy, że zmiana ciśnienia o 1 atm. przesuwa linię przeciętnie o 0,01 A. U., приходzimy do wniosku, że ciśnienie w bombie w czasie wybuchu powinno być mniejsze od 30 atm. (jak wiadomo, inne metody szacują ciśnienie przy wybuchu *H—O* na ca. 12 atm.).

Własna absorbcja linii 4608 niewątpliwie spowodowana jest nierównomiernym rozmieszczeniem temperatury w bombie. Ponieważ zjawisko to utrudnia badanie wspomnianej linii, robiliśmy próby fotografowania cieńszej warstwy płonącego gazu, z zachowaniem jednak, o ile możliwe, wysokiej temperatury. W tym celu zbudowana była mniejsza bomba (rys. 4) o pojemności 0,2 litra, w której okienko było umieszczone

zboku, a nie na osi, jak w powyżej opisanej bombie. Z przeciwległej strony w ścianę bomby była wkręcona śruba, zakończona krążkiem *P*, który można było zbliżyć dowolnie do kwarcowego okienka. Gaz był podpalany iskrą z dwu końców, tak aby fala eksplozyjna przebiegała prosto-

padle do płaszczyzny okienka. Próba była dokonana z solą $SrCl_2$ w stężeniu 0,3 gr. cz. na 1 kg. piasku w mieszaninie $2H_2 + O_2$. Płytką *P* była ustawiona na odległości 12 mm. od okienka. Fotometrowanie zdjęcia linii wykazało obecność wyraźnego prążka absorbcyjnego, należy więc przypuszczać, iż absorbcja spowodowana jest warstwą chłodnej pary, bezpośrednio przylegającej do ścian bomby.

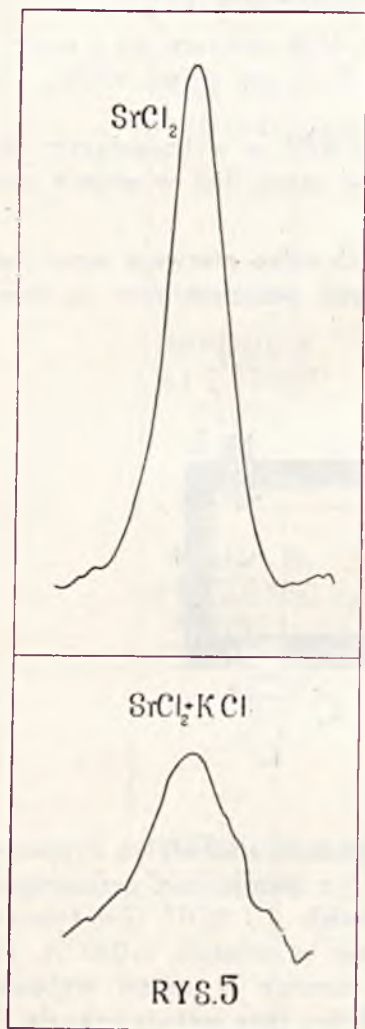
Asymetryczne rozszerzenie spektralnych linii obserwuje się w wielu przypadkach przy podwyższeniu zewnętrznego ciśnienia¹⁾. Jest rzeczą ciekawą, że zjawisko to w słabym wprawdzie stopniu, może być wywołane przez dodanie do piorującego gazu—innej soli, jak np. KCl .

Dla porównania były przygotowane dwie mieszaniny:

- 1) 1 kg. piasku + 0,008 gr. cz. $SrCl_2$
- 2) 1 kg. piasku + 0,008 gr. cz. $SrCl_2$
+ 1 gr. cz. KCl .

Eksplozje dokonane były z gazem $2H_2 + O_2$ w identycznych warunkach. Rezultaty w postaci krzywych zaczernienia wyobrażone są na rys. 5; górna krzywa odnosi się do czystej soli $SrCl_2$, dolna zaś do mieszaniny $SrCl_2$ z KCl . Jak widzimy, dodanie KCl odbiło się ujemnie na intensywności linii 4608, prawdopodobnie wskutek obniżenia temperatury; linia została nieco rozszerzona, przytem lewy

jej brzeg jest przesunięty asymetrycznie w stronę czerwonego końca widma. Podobne zjawisko obserwuje się, jak widać na rys. 3, przy zwiększeniu stężenia soli $SrCl_2$.



Rys. 5

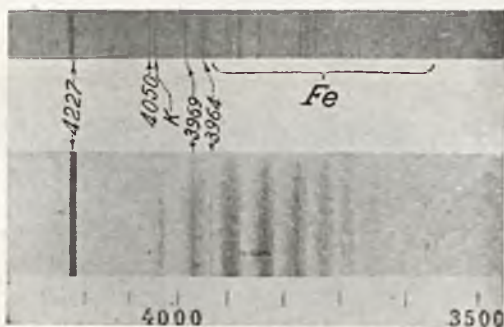
¹⁾ Patrz artykuł J o o s a w Handbuch d. Experimentalphysik, Bd. 21, p. 150. 1927

Otrzymany wynik jest obecnie przedmiotem bardziej szczegółowych badań.

4. Doświadczenia z wapniem.

Widmo Ca było wytwarzane przez dodanie do piasku starannie przesuszonej soli $CaCl_2$; sól ta w obydwumieszaninach ($H-O$ i $CO-O$) daje identyczne eksplozyjne widma, zbliżone do widma tej soli w płomieniu wodorotlenowym, podanego przez Edera i Valentę w powyższej cytowanym atlasie.

Wybuchowe widmo $CaCl_2$ posiada właściwe mu cechy, różniące go cokolwiek od widma płomiennego, jak to można stwierdzić przez porównanie zdjęć na rys. 6. Dolne zdjęcie wyobraża reprodukcję widma $CaCl_2$ w płomieniu wodorotlenowym z atlasu Edera i Valenty, górne zaś



Rys. 6

przedstawia eksplozyjne widmo tej samej soli. Obydwa zdjęcia odnoszą się do pozafioletkowej części widma; z zestawienia ich wynika, że w widmie eksplozyjnym znacznie wybitniej występują iskrowe linie H i K (3934 i 3969), nie osiągając jednak tej intensywności, jaką posiadają one w łuku; bardziej wyraźna jest również linia 4050, natomiast grupa pasm, położonych pomiędzy 3652 i 3969, znamienych dla związku $CaCl_2$, znikła zupełnie.

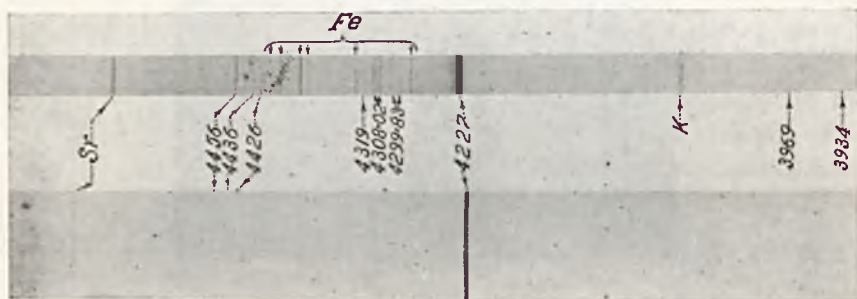
Co się tyczy widzialnej części widma, to napotykamy tu tylko te linie, jakie były obserwowane już przez Edera i Valentę w płomieniu wodorotlenowym, a więc linie: 4227, 4283, 4299, 4302, 4308, 4319, 4426, 4435, 4456 Å. U. O ogólnym wyglądzie tej części widma można sądzić z rys. 7, na którym u dołu wyobrażona jest reprodukcja zdjęcia z atlasu Edera i Valenty, a u góry eksplozyjne widmo $CaCl_2$.

Jest godnym uwagi, że świecenie soli przy wybuchu zależne jest w znacznej mierze od rodzaju eksplodującej mieszaniny, tak np. $CaCl_2$

jaśniej świeci w mieszaninie $CO-O$, niż w $H-O$, nie zważając na niższą temperaturę wybuchu; natomiast, jak przekonamy się dalej, wszystkie związki żelaza nie dają prawie żadnych linii w mieszaninie $CO-O$. Przyczyną tego zjawiska jest niewątpliwie różnica w charakterze samego wybuchu mieszanin $H-O$ i $CO-O$. Wybuch gazu piorunującego ma charakter błyskawiczny, bomba wydaje przytem metaliczny dźwięk, jak przy uderzeniu młotem, natomiast spalanie mieszaniny $CO-O$ jest bardziej powolne i metal ma możność ulotnienia się w większej ilości. Na wszystkich zdjęciach Ca w $H-O$ występują bardzo wyraźnie linie łukowe żelaza, wywołane zanieczyszczeniem samego gazu.

5. Doświadczenia z żelazem.

Żelazo było wprowadzone do bomby w postaci: 1) bardzo subtelno-go proszku metalowego i 2) w związkach $FeCl_6$ i $FeSO_4$. Zasadniczo



Pys. 7

wszystkie sposoby dawały to samo widmo, mało różniące się co do intensywności od widma, jakie daje zupełnie czysty gaz $2H_2 + O_3$ w stalowej bombie. W dalszych doświadczeniach posługiwaliśmy się przeważnie solą $FeSO_4$.

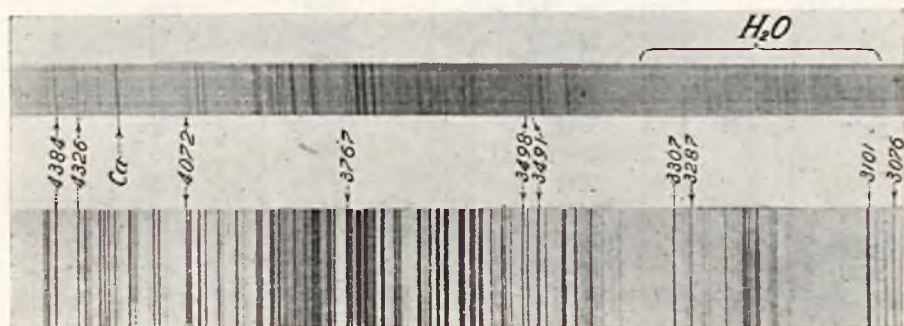
Widmo płomienne żelaza wykazuje pewne osobliwości, na które zwrócili uwagę Auerbach¹⁾, Hemsalech i Watteville²⁾, a mianowicie pierwszy z nich stwierdził, że żelazo daje zupełnie odmienne widma w palniku Bunsena i w palniku dmuchawkowym, zasycanem mieszaniną gazu świetlnego z tlenem. Linje, które występują w pierwszym płomieniu, nie ukazują się zupełnie w drugim. Najciekawszem jest jednak spostrzeżenie tego rodzaju, że w palniku, zasycanym mieszaniną gazu

¹⁾ Ztschr. für Wiss. Photographie, Bd. VII. p. 30, 1909.

²⁾ C. R., t. 146, 1908, p. 859 i 962.

światelnego z powietrzem, sole żelaza zupełnie nie świecą i w spektrografie nie powstaje zdjęcie nawet przy długich ekspozycjach. Hemsalech i Watteville badali widmo żelaza w płomieniu Bunsena i wodorotlenowym, [przytem okazało się, że w płomieniu Bunsena obserwuje się niewspółmiernie większa ilość linii, niż w wodorotlenowym.

Otrzymane przez nas wybuchowe widmo żelaza w mieszaninie $H-O$ wyobrażone jest na rys. 8, pod nim dla porównania znajduje się reprodukcja łukowego widma z Atlasu Edera i Valenty. Jak widzimy, widmo wybuchowe zawiera ogromną ilość linii, właściwych widmu łukowemu, przytem największa ich obfitość przypada na obszar od 370 do 400 $m\mu$. W załączonej tablicy zestawione są długości fal:



Rys. 8

1) widma żelaza w płomieniu gaz świetlny—tlen według pomiarów Auerbacha,

2) pomiary Hemsalecha i Wattevilla, odnoszące się do płomienia $H-O$.

3) wybuchowe widmo, otrzymane przy pomocy $Fe SO_4$ w mieszaninach $2_2H + O_2$, $2CO + O_2$ i gaz świetlny — tlen w stosunku 1:2.

Co do przytoczonych liczb należy zrobić następujące uwagi. Dane Hemsalecha i Wattevilla, podane ze ścisłością do 0,01 A. U., zostały zaokrąglone do 1 A. U. W danych Auerbacha uderza niewielka ilość obserwowanych linii i rozbieżność w długościach fal z innymi autorami. Linje widma wybuchowego były identyfikowane przez porównanie naszych zdjęć ze zdjęciami w atlasie Edera i Valenty, które przypadkowo posiadały te same rozmiary, co w znacznej mierze ułatwiało rozpoznawanie; długości fal były wzięte również z wspomnianego atlasu i zaokrąglone do 1 A. U.

Widmo wybuchowe w mieszaninie gaz świetlny—tlen jest bardzo słabe i odróżnienie poszczególnych linii nasuwa znaczne trudności, osobliwie w tych miejscach, gdzie one występują grupami. (Wyraz „występuje”

T A B L I C A I

A u e r b a c h		H e m s a l e c h	W i d m a w y b u c h o w e		
Paln. Buns.	Dmuchawka Gaz. św. — tlen	Plomień <i>H — O</i>	<i>H — O</i>	<i>CO — O</i>	gaz św.—tlen
		2483			
		2488—91			
		2523			
		2528			
		2664			
		2698			
		2719—21—24—26			
		2742			
		2750			
		2772			
3020	3020	3021			
		3040—48			
		3059			
3436	3436	3441	3441—44		występuje
3440—53—66		3466	3466		"
3476		3475—77	3476		"
3491—98		3491	3491—98		"
		3514	3514		"
		3526	3521—26		"
		3559	3559		"
		3565	3565		"
		3570	3570		"
3579		3581—85	3581—86		"
		3609—19	3609—19		"
		3632	3632		"
		3648	3648		"
3686	3680	3680—87	3680—88		"
3710	3706	3706—08—09	3706—08—09		"
3723	3719	3720—23—28	3720—23—28	3720	"
3738	3735	3735—37	3733—35—37	3735	"
3749	3745	3743—46—48—50	3743—46—48—50	3745—49	"
		3758—64—67	3758—64—67		"
		3788	3788		"
		3795—99	3795—99		"
		3813—16	3813—16		"
3827	3820	3820—24—26—28	3820—24—26—28		"
		3834	3834		"
		3840—41	3840—41		"
3856		3850—56	3850—56		"
3861	3860—66	3860—66	3860—66	3860	"
3880	3878	3873—78—79	3873—78—79		"

T A B L I C A I (c. d.)

A u e r b a c h		H e m s a l e c h	W i d m a w y b u c h o w e		
Paln. Buns.	Dmuchawka Gaz św. — tlen	Płomień $H-O$	$H-O$	$CO-O$	gaz św.—tlen
3889	3886	3886—87	3886—87—89		występuje
3900		3896	3896		"
		3900—03—06	3900—03—06		"
3924—31	3918—28	3920—23—28—30	3920—23—28—30	3923	"
		3969	3969		nie występuje
		4005	4005		"
	4035	4046	4046		występuje
		4064	4064		"
		4072	4072		"
		4132	4132		nie występuje
	4187	4143—44	4144		"
		4202	4202		"
	4222	4216	4216		"
		4250	4250		"
			4261		"
		4271—72	4271—72		występuje
		4294	4294		"
		4308	4308		"
		4326	4326		"
		4376	4376		"
		4384	4384		"
		4405	4405		"
		4415	4415		"
		4427	4427		"
		4462	4462		nie występuje
		4482	4482		"
		5110	5110		"
		5167	5167		"
		5270	5270		"
		5328	5328		"
		5372	5372		"

odnosi się raczej do całych grup linii). Te linje, których nieobecność mogliśmy ustalić z całą pewnością, oznaczaliśmy słowem „nie występuje”. Jest rzeczą niezmiernie ciekawą, że w mieszaninie $CO-O$ sole żelaza nie świecą prawie zupełnie. Dla porównania z liczbami A u e r b a c h a, odnoszącymi się do płomienia Bunsenowskiego, były wykonane zdjęcia wybuchowego widma w mieszaninie: gaz świetlny—powietrze w stosunku 1 : 4. Doświadczenia te połączone są ze znacznymi trudnościami, ze względu na osiadanie sadzy na okienku kwarcowym. Wytworzone widmo jest za-

sadniczo takie same, jak w przypadku gaz świetlny—tlen; nie mogliśmy z pewnością stwierdzić ukazania się jakichkolwiek nowych linii. Wybuchowe widmo w mieszaninie piorunującej w granicach od ca. 340 do 500 m μ prawie całkowicie koincyduje z widmem w płomieniu wodorotlenowym, zmierzonym przez H e m s a l e c h a. Wyjątek stanowią linie 3498, 3521, i 4261, których nie spotykamy w płomieniu. Zasadnicza różnica polega na tem, iż widmo wybuchowe kończy się na fali ca. 340 m μ , wtedy gdy widmo płomienne ciągnie się aż do 2483 A. U.

Linje, obserwowane w mieszaninie $H-O$, należą według klasyfikacji K i n g a¹⁾ do grup I i II, czyli do najłatwiej wzbudzalnych linii żelaza. Struktura widma żelaza była ostatnio badana teoretycznie przez L a p o r t a²⁾, któremu udało się ułożyć w serje około 15% całkowitej ilości linii żelaza. Według jego klasyfikacji obserwowane przy wybuchu linje odnoszą się do serji: $d'p'$; $f'G'$; $f'g'$; $d'f'$; $f'I'$; $f'f^2$; $d'd'$; $f'd^2$; $F'D'$; $F'F'$; $F'G'$; $F'g'$.

6. Doświadczenia z miedzią.

Miedź wprowadzona była do bomby w postaci soli $Cu Cl_2$, poza tem wewnętrzna powierzchnia bomby była pokryta elektrolitycznie miedzią. Nie zważając na to, że cały aparat był bardzo starannie przemyty, w mieszaninie $H-O$ widmo żelaza wystąpiło z tą samą niemal intensywnością, jak w poprzednich doświadczeniach z żelazem.

Wybuchowe widmo $Cu Cl_2$, podobnie jak i widmo tego związku w płomieniu wodorotlenowym, zawiera minimalną ilość linii miedzi i składa się niemal wyłącznie z pasm, właściwych różnym jej związkom.

W mieszaninie $H-O$ spotykamy mianowicie linje 5782, 5700, 5106, 4651, 4275 i niesłychanie rozszerzone i odwrócone linje 3274 i 3248. Wszystkie wyszczególnione linje były obserwowane przez E d e r a i V a l e n t ę. Wybitna różnica pomiędzy widmem wybuchowym $Cu Cl_2$, a płomieniem wodorotlenowym uwydatnia się w strukturze widma pasmowego, jak to można stwierdzić na rys. 9, w którym górne zdjęcie wyobraża wybuchowe widmo $Cu Cl_2$ w $2H_2 + O_2$, a dolne reprodukcję płomiennego ($H-O$) widma z E d e r a i V a l e n t y. W mieszaninie $CO-O$ spotykamy tylko linje 5782, 5700, 5106, 3274 i 3248; dwie ostatnie występują jako linje absorbcyjne na tle ciągłego widma płomienia $CO-O$. Widmo pasmowe jest w tym wypadku identyczne z widmem obserwowanem przez E d e r a i V a l e n t ę i wyobrażonem na rys. 9.

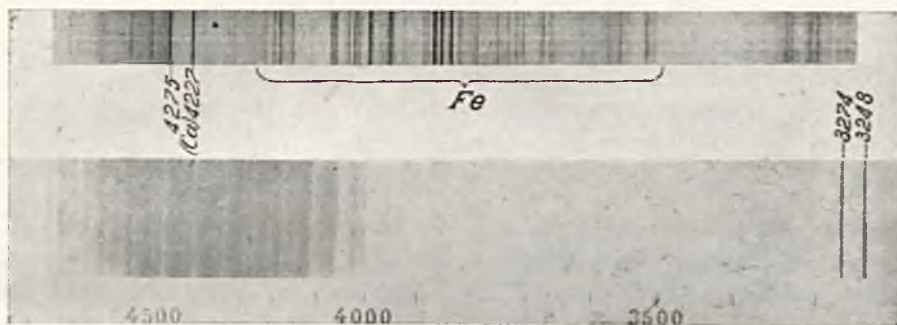
1) Astrophysical Journal, 37, p. 239, 1913.

2) Ztschr. für Physik, Bd. 23, p. 135, 1924.

7. Widma wybuchowe.

Widma wybuchowe należą zasadniczo do widm płomiennych, posiadają jednak w każdym poszczególnym przypadku pewne charakterystyczne cechy, opisane szczegółowo w poprzednich ustępach.

Linje metalu występują zazwyczaj zupełnie ostro, nawet przy bardzo wielkich stężeniach, wyjątek stanowią w badanych pierwiastkach linja 4608 strontu, 4227 wapnia i linje 3274, 3248 miedzi, które rozszerzają się i odwracają przy zwiększeniu koncentracji. W przypadku *Sr*



Rys. 9

i *Ca* zostało stwierdzone, że rozszerzenie linii, jest asymetryczne. W linii strontu 4608 podobną asymetrię udało się wytworzyć przez dodanie soli *KCl*.

Wyrazamy podziękowanie pp. prof. Pieńkowskiemu za fotometriowanie zdjęć, prof. Korczyńskiemu za wypożyczenie spektrografu i prof. Hrynakowskiemu za udzielenie miejsca w swym zakładzie dla dokonania niektórych pomiarów.

Poznań, 26 października 1927 r.

Rękopis otrzymany d. 1 listopada 1927.

Konstanty Narkiewicz-Jodko

Wzbudzenie par niektórych metali przez parę rtęci, dającą świecenie opóźnione

*L'excitation du rayonnement de quelques métaux par la vapeur de
mercure émettant une luminescence retardée*

Sommaire.

Une masse gazeuse, excitée par des décharges électriques, émet une luminescence qui persiste, en général, pendant un temps plus ou moins long après l'interruption des décharges. L'intensité de cette luminescence retardée décroît en fonction du temps d'après une loi exponentielle et peut durer jusqu'au millième de seconde, valeur beaucoup plus élevée que celle de la vie moyenne des atomes ou molécules excités.

Nous devons donc admettre que la luminescence en question est due à des molécules dont l'excitation est postérieure à l'interruption des décharges; ce retard provient, sans doute, du très grand nombre de chocs de seconde espèce qui, en transmettant l'énergie d'une molécule à une autre, en retardent l'émission.

En admettant l'existence de ces chocs nous devrions nous attendre à observer l'excitation d'un rayonnement caractéristique d'une vapeur introduite dans d'autres vapeurs, siège de luminescence retardée.

Nous avons pu mettre en évidence ce phénomène pour quelques corps introduits dans les vapeurs de mercure préalablement excités par des décharges électriques¹⁾.

L'appareil que nous avons construit à cet effet est représenté dans la fig. 1.

Un tube à vide en verre d'une forme particulière, rempli de mercure dans sa partie inférieure, était chauffé par deux foyers électriques P_1 et

¹⁾ Une expérience analogue a été exécutée par Lord Rayleigh (Roy. Soc. Proc. A. Vol. 112. 14. 1926). En se servant d'un appareillage différent du nôtre, ce savant a pu exciter la luminescence des vapeurs du sodium, du cadmium, du magnésium et du zinc. Nos recherches ont porté, entre autres, sur ces métaux et sont en parfait accord avec celles de Lord Rayleigh.

P_2 qui servaient à évaporer le mercure et à entretenir un courant rapide de ses vapeurs qui se condensaient dans la partie B de l'appareil.

Ce courant de vapeurs était excité entre la surface du mercure formant anode et la cathode en nickel K par des décharges d'une petite bobine d'induction T .

La paroi intérieure du tube était recouverte d'une toile en nickel afin d'éliminer l'influence du champ électrique sur les vapeurs excitées au-delà de la décharge.

Les atomes de mercure excités se propageaient le long du tube et émettaient une luminescence retardée d'un vert saturé.

Un petit récipient en quartz, chauffé à l'aide d'un four électrique en platine P_3 et contenant le corps étudié, était disposé à une distance de 2,5 cm. au dessus de la cathode et était baigné, par conséquent, par les vapeurs excitées du mercure.

Après avoir réglé les courants de chauffage (fours P_1 et P_2) de façon à obtenir une luminescence retardée du mercure suffisamment intense on commençait à chauffer le four P_3 . Lorsque le corps contenu dans l'ampoule en quartz s'évaporait on pouvait voir apparaître très nettement une luminescence d'une autre couleur.

Cette luminescence, que nous avons étudiée au spectroscopie, se compose de raies dues au corps introduit dans le récipient en quartz.

Les résultats de ces observations sont résumés dans le tableau suivant.

Corps étudié	λ en Å	V_r
$Na, NaCl$	5895,9—5889,9	2,12
K, KCl	7699—7665—4047,2—4044,2	1,55
$LiCl, LiJ$	6707,8—6104—4602	1,84
$CsCl$	4593,2—4555,3	1,48
$SrCl_2$	6892—4607	1,79
$Rb, RbBr$	7950—7811—6298,5—6206,5—4215,5—4201,8	1,66
$BaCl_2$	5536	1,56
Cd	6438,5—4799,9—4678,1	3,95
$Tl, TlCl_3$	3775	1,07
$CaO, CaCl_2$	6572—4226,7	1,90

Nous n'avons pas pu déceler de différences entre la luminescence des métaux purs et celle de leurs combinaisons avec divers éléments. Ces dernières étaient probablement dissociées grâce à la haute température du four P_3 . Notons enfin que les potentiels de résonance des raies observées (V_r dans le tableau ci-dessus) sont tous inférieurs au potentiel de résonance du mercure.

Tous ces résultats confirment l'hypothèse énoncée au début de cet article, en établissant, par une observation directe, l'existence de chocs de seconde espèce et en dégagant le rôle essentiel qu'ils jouent dans le phénomène de luminescence retardée.

Je tiens à remercier M. le Prof. Pieńkowski, sous la direction duquel ce travail a été exécuté, pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 15 décembre 1927.

1. W s t ę p.

Wyobraźmy sobie pewną masę gazu lub pary, tworzącą zbiór atomów lub cząsteczek w stanie normalnym. Liczba wszystkich atomów tego zbioru wynosi N . Parę tę wzbudzamy elektrycznie tak długo, aby doszła do stanu statecznego. W chwili t przerywamy wzbudzenie. Od chwili usunięcia czynnika wzbudzającego masa ta składa się z pewnej liczby N_0 atomów odkształconych i $N - N_0$ nieodkształconych.

Atomy, względnie cząsteczki, odkształcone tworzą zbiór¹⁾, złożony z grup o różnym typie odkształcenia:

$$N_0 = N_a + N_b + N_c + \dots$$

Zbiór N_0 wraca stopniowo do stanu normalnego i promieniuje jeszcze przez pewien czas T , dając t. zw. świecenie opóźnione. Czas T nazywamy czasem opóźnionego świecenia.

Gdyby wszystkie atomy lub cząsteczki wzbudzone wracały do stanu normalnego i promieniowały natychmiast po przerwaniu wzbudzenia, średni czas T musiałby w przybliżeniu odpowiadać średniemu czasowi τ świecenia pojedynczego atomu.

¹⁾ Do zbioru tego zaliczamy również atomy zjonizowane.

Z prac Wiena¹⁾, Dempstera²⁾, Starka³⁾, Blocha⁴⁾ i innych, wiemy, iż wartość τ waha się w granicach od 10^{-7} sek. do 10^{-10} sek. Blizsze badania wskazują jednak, że w czasie świecenia opóźnionego masy gazowej nie wszystkie atomy wzbudzone promieniają jednocześnie, lecz stopniowo, przyczem prędkość zaniku zależy od typu emitowanego prążka.

Prof. dr. S. Pieńkowski⁵⁾, badając świecenie opóźnione pary rtęci, podał prawo zaniku szeregu prążków. Prawo to jest wykładnicze i prowadzi do wniosku, że liczba atomów, promieniających w jednostkę czasu w przejściu ze stanu a do stanu b , jest proporcjonalna do całkowitej liczby N_a atomów, znajdujących się w danej chwili w stanie a .

Średni czas T zaniku różnych prążków w opóźnionem świeceniu pary rtęci⁶⁾ wynosi dla kilku długości fal:

T w sek.	λ w Å
$1,1 \cdot 10^{-4}$	5461
	4358
$1,2 \cdot 10^{-4}$	4347
	4344
$1,1 \cdot 10^{-4}$	4047
$7,7 \cdot 10^{-5}$	3650
$7,7 \cdot 10^{-5}$	3132

Czas ten, będący średnim życiem danego stanu wzbudzenia, jest niezwykle długi w porównaniu ze średnim czasem świecenia pojedynczego atomu.

Rząd wielkości czasu opóźnionego świecenia wskazuje na to, że tam, gdzie mamy do czynienia z mieszaniną atomów lub cząsteczek wzbudzonych i niewzbudzonych, proces powrotu do stanu normalnego zbioru atomów wzbudzonych jest zjawiskiem bardziej zawilem, niż suma elementarnych aktów emisji.

¹⁾ W. Wien Ann. d. Phys. 60, 597, 1919; 66, 229, 1921; 73, 483, 1924; 76, 109, 1925.

²⁾ A. Dempster. Phys. Rev. 15, 138, 1920.

³⁾ J. Stark. Ann. d. Phys. 49, 731, 1916.

⁴⁾ B. M. Bloch. Zs. f. Phys. 35, 894, 1926.

⁵⁾ S. Pieńkowski. Spraw. P. T. F. Zes. VI, 7, 1925.

⁶⁾ M. Asterblum. Zs. f. Phys. 11, 294, 1927.

Ponieważ ani możliwość istnienia stanów metatrwałych, ani rekombinacja jonów nie dają całkowitego wyjaśnienia prawidłowości i czasu trwania zjawiska opóźnionego świecenia, nasuwa się przypuszczenie wielokrotnych pobudzeń w masie gazowej, wysyłającej świecenie opóźnione.

Założmy, że w chwili t przerwania wzbudzenia w zbiorze N_0 atomów wzbudzonych znajduje się N_a atomów względnie cząsteczek w stanie a .

W myśl wykładniczego prawa zaniku w jednostce czasu promieniuje tylko pewna część tych atomów np. n , proporcjonalna do N_a . Reszta $N_a - n$, ze względu na ograniczony czas trwania wzbudzenia, musi oddać swą energię kwantową nie promieniując.

Najprostszym założeniem byłoby przyjąć, iż atomy wzbudzone nie promieniujące oddają swą energię kwantową innym atomom drogą zderzeń drugiego rodzaju. Możliwość takich zderzeń, połączonych z przekazywaniem energii wzbudzenia pomiędzy atomami odkształconymi i normalnymi została przewidziana z rozważań termodynamicznych Kleina i Rosselanda¹⁾ i potwierdzona eksperymentalnie klasycznymi pracami Francka i Cario²⁾. Jeśli podobne zderzenia zachodzą w masie pary rtęci, świecącej świeceniem opóźnionem, to wzbudzone cząsteczki rtęci winny w tych warunkach również oddać swą energię kwantową cząsteczkom obcym, a wówczas para obcego metalu, wprowadzone w parę rtęci winna być wzbudzona do promieniowania.

Na tej zasadzie opiera się metoda, stosowana w niniejszej pracy.

Analogicznym zagadnieniem zajmował się lord Rayleigh³⁾, który zapomocą aparatury odmiennego typu otrzymał wzbudzenie par sodu, kadmu, magnezu i cynku w parze rtęci. W niniejszej pracy badane były między innymi również te metale, przyczem wyniki są zupełnie zgodne z wynikami lorda Rayleigha.

2. Metoda doświadczalna.

Metoda doświadczalna polegała na wprowadzeniu pary obcego metalu do pary rtęci, wysyłającej świecenie opóźnione i obserwowaniu jej świecenia. Świecenie opóźnione pary rtęci otrzymywane było w rurze szklanej, tworzącej obwód zamknięty (Rys. 1). Średnica części rury, przeznaczonej do obserwacji A , wynosiła 2,5 cm., wysokość 37 cm.

Powietrze z rury usuwano zapomocą pompy rotacyjnej Gaedego i pompy dyfuzyjnej. Rtęć, znajdującą się w dolnej części rury, ogrzewano

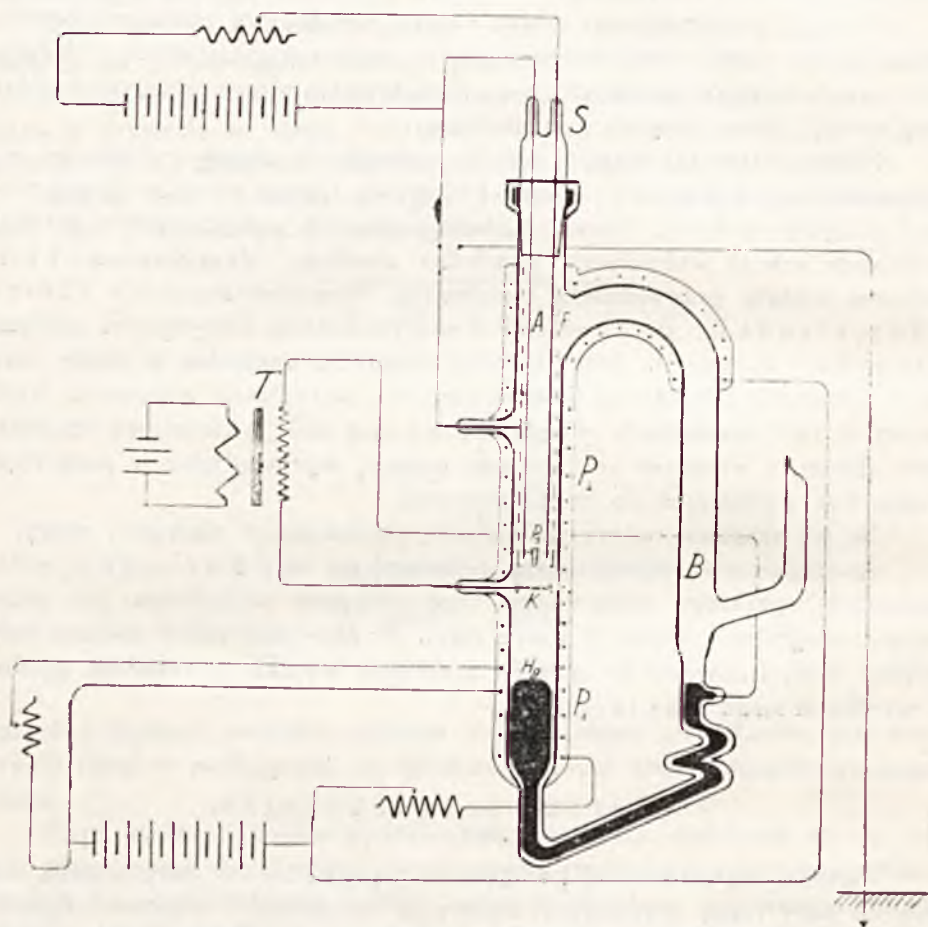
1) O. Klein und S. Rosseland. *Zs. f. Phys.* 4, 46, 1921.

2) J. Franck und A. Cario *Zs. f. Phys.* 17, 202, 1923.

3) Lord Rayleigh. *Roy. Soc. Proc. A.* Vol. 112, 14, 1926.

piecykiem elektrycznym P_1 . Powstająca w lewej części rury para rtęci grzana była piecykiem P_2 , poczem skraplała się w chłodnicy B . Oba piecyki zasilano prądem zmiennym o napięciu 110 V.

Dzięki różnicy ciśnień w lewej i prawej części rury powstawał ciągły strumień pary, biegnącej ze znaczną prędkością¹⁾ Część strumienia

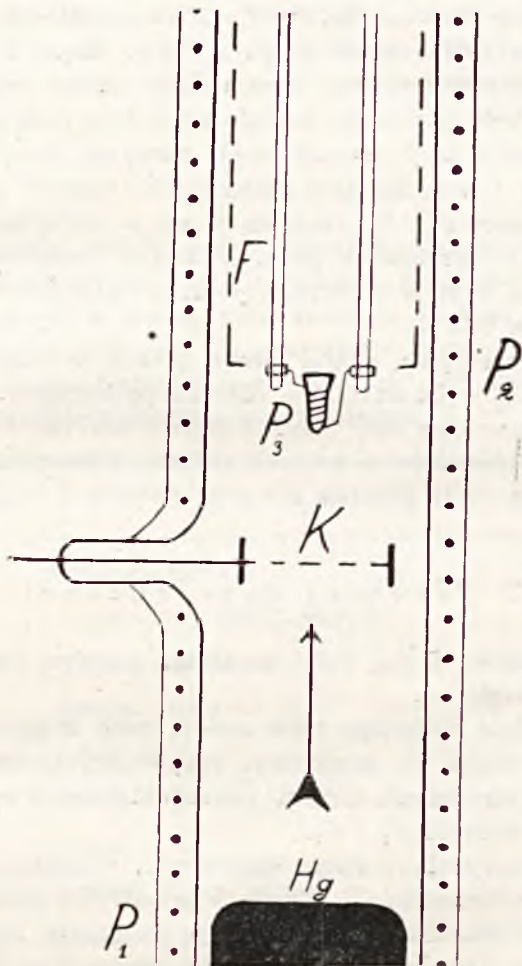


Rys. 1

pary wzbudzano elektrycznie zapomocą wyładowań małego transformatora T . Anodę tworzyła powierzchnia rtęci, katodę odległą o 5 cm. od zwierciadła Hg , nikłowy pierścień K , zaopatrzony w siatkę z cienkiego drutu. Celem uniknięcia ewentualnego wpływu pola elektrycznego wyładowań na świecenie opóźnione, część rury nad katodą została wyłożona

¹⁾ Wynosiła ona około 75 m/sek.

siatką niklową F , którą uziemiano. Cząsteczki rtęci, wzbudzone w okolicy katody, porywane były poza linię wyładowań i biegły w przestrzeni osłoniętej od wpływów pola elektrycznego. W drodze promieniowały, dając świecenie opóźnione. W ten sposób zjawisko, odbywające się w cza-



Rys. 2

sie, mogło być obserwowane na pewnej przestrzeni ponad katodą¹⁾. Obserwację świecenia umożliwiała szczelina szerokości 0,5 cm., długości 10 cm., wycięta w siatce F i w piecyku P_2 . Drut piecyka P_2 nawinięty

¹⁾ S. Pieńkowski. Spraw. P. T. F. Zesz IV, 7, 1925.

był w ten sposób, że nie zasłaniał szczeliny. Dla uchronienia od straty ciepła szczelinę osłonięto płytką szklaną.

Wprowadzenie pary obcej odbywało się następującym sposobem. Lewa część rury, służąca do obserwacji, posiadała w górnej części otwór zamykany szczelnie korkiem szklanym S , z uszczelnieniem rtęciowym.

Wzdłuż rury, nad katodą, biegły dwa pręty żelazne równoległe, o średnicy 0,8 mm, oddalone od siebie o 1 cm. Górne końce prętów, zakończone drutem platynowym, przechodziły przez korek nazewnątrz, dolne połączone były zapomocą małego uzwojenia platynowego (Rys. 2). W uzwojenie można było wsunąć małe naczynie kwarcowe 4 mm. wysokie, o średnicy 1 mm, kształtu probówki. Uzwojenie z probówką tworzyło piecyk wewnętrzny P_3 , znajdujący się w odległości 2,5 cm ponad katodą, na drodze strumienia pary, świecącej świeceniem opóźnionem. Zewnętrzne końce drutów połączono poprzez opornicę ze źródłem prądu stałego o napięciu 120 V.

W czasie przepływu prądu przez piecyk wewnętrzny, pomiędzy siatką a piecykiem wytwarzała się różnica potencjałów. Aby ją zmniejszyć łączono nazewnątrz rury jeden z drutów piecyka z siatką. Przy natężeniu prądu w obwodzie 1 ampera różnica potencjałów między siatką a drugim końcem drutu piecyka nie przekraczała 1 wolta.

3. Przebieg doświadczenia.

Metale badane użyte były w stanie czystym lub w postaci soli (chlorki, jodki, węglany).

Niewielką ilość badanego ciała umieszczano w probówce kwarcowej piecyka wewnętrznego. Po zamknięciu rury i uszczelnieniu usuwano z niej powietrze aż do otrzymania próżni pozaroentgenowskiej, poczem ogrzewano stopniowo piecyki P_1 i P_2 .

Gdy rtęć zaczynała w rurze destylować, włączano elektrody w obwód małego transformatora T . Wtedy w przestrzeni ponad katodą można było obserwować charakterystyczną smugę świecenia opóźnionego, białozieloną w pobliżu katody i stopniowo ku górze przechodzącą w barwę szmaragdową. Zapomocą zwierciadła wirującego, ustawionego obok szczeliny obserwacyjnej, można było stwierdzić, że świecenie jest istotnie opóźnione. Obraz świecenia nad katodą w zwierciadle wirującym wykazywał wyraźne pochycenie, zmieniające się wraz ze zmianą kierunku ruchu obrotowego zwierciadła.

Przy pewnej temperaturze, zależnej od ciśnienia, panującego w rurze, świecenie opóźnione występowało najwyraźniej; w temperaturach wyższych zanikało stopniowo.

Po osiągnięciu maximum wyrazistości świecenia opóźnionego, włączano prąd w obwód piecyka wewnętrznego. Zapomocą opornic zwiększano stopniowo natężenie prądu w obwodzie. Ciało, umieszczone w probówce kwarcowej, zaczynało silnie parować. Wtedy można było wyraźnie zaobserwować świecenie pary obcego metalu. Obserwowane okiem nieuzbrojonym przedstawiało się jako wtargnięcie strumienia innej barwy w szmaragdowy strumień świecącej pary rtęci. Obserwacja zapomocą spektroskopu dała widzialne widmo prążkowe danego metalu na tle widma prążkowego rtęci.

4. W y n i k i.

Załączona tabela podaje metale, których parę udało się wzbudzić i otrzymać odpowiadające im widzialne widmo prążkowe. Jak było powiedziane, prócz metali w stanie niezwiązanym badano także ich sole. W jednym i w drugim wypadku nie zauważono żadnej różnicy w otrzymanem widmie. Przypuszczalnie pary użytych soli dysocjowane były częściowo w temperaturze piecyka wewnętrznego.

Ciało badane	λ w \AA	V_r
<i>Na, Na Cl</i>	5895,9—5889,9	2,12
<i>K, KCl</i>	7699—7665—4047,2—40,44,2	1,55
<i>Li Cl, Li J</i>	6707,8—6104—4602	1,84
<i>Cs Cl</i>	4593,2—4555,3	1,48
<i>Sr Cl₂</i>	6892—4607	1,79
<i>Rb, Rb Br</i>	7950—7811—6298,5—6206,5—4215,5—4201,8	1,66
<i>Ba Cl₂</i>	5536	1,56
<i>Cd</i>	6438,5—4799,9—4678,1	3,95
<i>Tl, Tl Cl₃</i>	3775	1,07
<i>Ca O, Ca Cl₂</i>	6572—4226,7	1,90

5. W n i o s k i.

Otrzymane wyniki wskazują, iż przewidywane wzbudzenia atomów lub cząsteczek obcych przez wzbudzone atomy rtęci w czasie świecenia opóźnionego istotnie zachodzą. Zderzeniowy charakter tych wzbudzeń

najbardziej zdaje się wskazywać fakt, iż wszystkie dotychczas wzbudzone metale mają potencjał wzbudzenia niższy od potencjału wzbudzenia rtęci. Naturalnem jest, że przy zderzeniu nieelastycznym atomy rtęci nie mogą oddać energii kwantowej większej, niż ich własna.

Przyjęcie istnienia wielokrotnych wzbudzeń wzajemnych w masie gazowej, świecącej świeceniem opóźnionem, rzuca pewne światło na niejasny i zawily proces powrotu do stanu normalnego zbioru, będącego mieszaniną atomów normalnych i wzbudzonych.

Pomimo to, że stany metatrwałe i rekombinacja wpływają do pewnego stopnia na przedłużenie czasu świecenia, to jednak wydaje się, że za prawidłowość zaniku ponoszą odpowiedzialność przede wszystkim wielokrotne wzbudzenia zderzeniowe w czasie wygasania świecenia opóźnionego.

Energja wzbudzenia, zaabsorbowana przez masę gazową, przechowuje się w niej przez pewien czas i oddawana jest stopniowo. Pewne stany atomowe przenoszą się z jednych grup atomów na inne i w ten sposób utrzymują się przy życiu.

Dlatego najprawdopodobniej średni czas życia stanu wzbudzenia w zbiorze jest o wiele dłuższy od średniego czasu wzbudzenia w pojedynczym nośniku tego stanu — atomie.

Praca ta została wykonana pod kierunkiem pana profesora dr. S. Pieńkowskiego, któremu za cenne rady i wskazówki w czasie wykonania składam serdeczne podziękowanie.

Ministerstwu Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego dziękuję za udzielenie mi zapomogi pieniężnej, która umożliwiła ukończenie pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 15 grudnia 1927.

L. Wertenstein

O otrzymywaniu czystego radonu

Sur la purification du radon

Sommaire.

1. On a donné dans ce travail la description d'un appareil destiné à étudier les détails de la purification du radon. L'appareil ne comporte pas de robinets et peut être employé soit en communication immédiate avec un dispositif contenant une solution de radium, soit indépendamment. Dans ce dernier cas, on introduit le radon dans une ampoule en verre à parois très minces qu'on casse au moment voulu au moyen d'un dispositif magnétique.

2. Les impuretés généralement présentes avec le radon extrait des solutions de radium sont: l'hydrogène et l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau par les rayons α et β , l'acide carbonique et, peut-être, quelques gaz hydrocarbonés, produits de la décomposition des graisses¹⁾, enfin l'hélium, produit de la désintégration du radium et de ses dérivées.

3. La purification du radon comporte des processus d'ordre chimique et d'ordre physique. Les réactifs employés sont: *KOH* pour absorber le dioxyde de carbone, *Cu* et *CuO* chauffés à une température convenable pour fixer l'oxygène et oxyder l'hydrogène et les hydrocarbures, *P₂O₅* pour absorber la vapeur d'eau.

A la fin de la réaction la quantité d'impuretés est fortement diminuée mais elle continue à être très supérieure à la quantité du radon. Au début de la réaction la concentration du radon est de l'ordre de 10^{-5} , à la fin elle n'est toujours que de l'ordre de 10^{-2} ²⁾. Cependant les gaz

¹⁾ Après avoir rédigé ce mémoire on a trouvé que les gaz extraits avec le radon contiennent toujours une faible quantité d'azote, même si l'appareil contenant la solution est absolument étanche.

²⁾ Des recherches postérieures à la rédaction de ce mémoire ont permis d'établir le fait que la réaction est complète en ce qui concerne l'hydrogène et l'oxygène. Les gaz résiduels sont constitués par l'azote avec un peu d'hélium.

résiduels ne contiennent plus de CO_2 à l'état libre; aussi pour purifier finalement le radon on-t-on recours à un processus physique; on utilise la propriété que possède ce gaz de se condenser à la température de l'air liquide. Pendant que le radon reste condensé sur le verre on évacue les gaz résiduels au moyen d'une pompe.

La partie de l'appareil contenant le radon peut être séparée du reste soit immédiatement, en scellant à la lampe un étranglement, soit au moyen du mercure qui permet de comprimer le radon (après réchauffement de la surface refroidie) dans un tube capillaire qu'on détache ensuite à la lampe.

4. La difficulté principale de la purification du radon résulte du fait que le verre adsorbe des quantités notables de CO_2 . Bien que ce gaz disparaît très rapidement à l'état libre sous l'action de KOH , néanmoins le verre en retient assez pour que le produit obtenu par distillation sur la surface refroidie par l'air liquide soit impur; le CO_2 mélangé au radon se trouve en quantité comparable, sinon supérieure, à ce dernier. Le seul moyen de débarasser le verre de la plus grande partie de CO_2 adsorbé consiste à abandonner l'appareil pendant un temps suffisant (de l'ordre de 15 heures) pour que la potasse absorbe non seulement le gaz libre mais aussi le gaz retenu par le verre.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1928.

Zagadnienie otrzymania czystego radonu ma znaczenie zarówno z punktu widzenia techniki laboratoryjnej jak i badań ściśle naukowych. W zastosowaniach lekarskich radonu, a także i w wielu pracach eksperymentalnych z dziedziny promieniotwórczości zachodzi konieczność sporządzenia bardzo małych, silnych źródeł radonu. Ażeby wtłoczyć 100 millicurie do rurki o objętości 1 mm³, co nie jest przypadkiem wyjątkowym, preparat musi zawierać 6,5% radonu; a i to nawet nie jest tak łatwe jak się wydaje. Oczywiście jest, że w pracach, dotyczących własności fizycznych i chemicznych radonu, niezbędnym jest osiągnięcie o wiele wyższego stopnia czystości.

W ciągu pracy nad wyznaczeniem objętości 1 curie radonu miałem sposobność przestudjowania niektórych metod oczyszczania tej substancji. Doświadczenia moje ograniczone były do przypadku, gdy radon otrzymuje się z roztworu radu przechowywanego w szczelnie zamkniętym, wypompanym naczyniu, i gdy we wstępnych stadiach oczyszczania nie jest wykluczonym zetknięcie radonu z organicznymi substancjami (smary do

kranów). Metoda otrzymywania radonu z drobnego proszku, zawierającego rad, podana przez Herszfinkla¹⁾ i Hahna²⁾ wydaje się bardzo obiecująca i przy stosownem użyciu mogłaby dawać radon o wysokiej czystości początkowej. Z drugiej strony oczyszczanie radonu, otrzymywanego z roztworu, byłoby znakomicie ułatwione, gdyby można było uniknąć użycia organicznych substancyj w aparatach, przeznaczonych do przepompowywania radonu. Jednakże w wielu laboratorjach promieniotwórczości radon bywa otrzymywany w sposób podobny do tego, z którym miałem do czynienia; radykalna zmiana aparatury, zlutowanej z naczyniem, zawierającym drogocenny roztwór radonu, jest rzeczą niełatwą; sądzę zatem, że uwagi poniższe mogą być przyteczne.

Zwykle domieszki radonu, otrzymywanego z roztworów, są następujące: wodór, tlen, bezwodnik węglowy, pary wody i rtęci. Obecność węglowodorów nie została udowodniona, ale jest dość prawdopodobne, że powstaje ona na skutek działania cząsteczek α i β na substancje organiczne. Usunięcie domieszek tych jest w zasadzie bardzo łatwe. W obecności ogrzanej miedzi i tlenku miedzi tlen łączy się z miedzią, zaś wodór i węglowodory spalają się na parę wodną i bezwodnik węglowy. Po usunięciu tych gazów przez bezwodnik fosforowy i wodorotlenek potasu pozostaje tylko para rtęci, której obecność jest w większości przypadków bez znaczenia i która w razie potrzeby może być usunięta przez użycie kąpeli o stosownej temperaturze. Jednakże w rzeczywistości sprawy te nie są tak proste. W zwykłej pracy chemicznej pochłanianie gazów przez odpowiednie rektywy może być uważane za zupełne. Należy jednak pamiętać o tem, że ciśnienie 100 millicuries radonu w objętości około 50 cm³ wynosi zaledwie około 1,3 bara, że zatem, dla skutecznego oczyszczenia tego gazu, ciśnienie domieszek musi być zmniejszone do małego ułamka bara. W rzeczywistości jest rzeczą trudną zniżyć ciśnienie w ciągu niezbyt długiego czasu bardziej niż do 20 — 30 barów, najczęściej zaś ciśnienie po 1 — 2 godzinach działania reaktywów pozostaje na wysokości około 100 barów. Niekiedy zamiast tlenku miedzi używa się iskry; ciśnienie w tym przypadku jest jeszcze wyższe.

Ta niedokładność czy powolność oczyszczania radonu na drodze chemicznej nie jest przeszkodą do osiągnięcia pożądanego celu. Jeżeli pozostałe domieszki nie skraplają się w temperaturze ciekłego powietrza, wystarczy oziębic część aparatury w ciekłym powietrzu i usunąć gazy nieskroplone, łącząc aparaturę kilkakrotnie na bardzo krótki czas z szybko działającą pompą.

Najdogodniej jest nadać tej części aparatury kształt lekko nachylo-

¹⁾ Herszfinkiel, C. R. 149, 275, 1909.

²⁾ Hahn u. Heidenhain Ber. d. D. Chem. Ges. 59, 1926, str. 284.

nej rurki, o średnicy ok. 5 mm, zakończonej rurką włoskową. Powinno być rzeczą możliwą oddzielenie tej rurki ręką od innych części aparatu. Radon oczyszczony przez wypompowanie gazów nieskroplonych może być skoncentrowany w kapilarze po usunięciu ciekłego powietrza. Kapilarę odlutowuje się z ręką, i otrzymuje się w ten sposób dogodny preparat radonu. W niektórych laboratorjach odlutowuje się całą oziębioną rurkę; radon przedystylowuje do kapilary, którą następnie się odlutowuje. Obie metody są równie dogodne z praktycznego punktu widzenia, ale tylko pierwsza może być użyta tam, gdzie chodzi o wyznaczenie stopnia czystości radonu.

Drobne odmiany wyżej opisanych sposobów chemicznych stosowane były przez różnych badaczy. Ramsay¹⁾ stwierdził, że ogrzany tlenek wapnia pochłania CO_2 skuteczniej niż wodorotlenek potasu. Debierné²⁾ używał ogrzanego litu, który pochłania, zdaniem jego, ostatnie nawet ślady domieszek. Rutherford³⁾ otrzymał bardzo dobre wyniki poddając mieszaninę gazów działaniu iskry a następnie KOH i P_2O_5 . Lind używał chromianu ołowiu zamiast tlenku miedzi, celem spalania wodoru i węglowodorów. Wszyscy ci uczeni zdołali otrzymać radon o wysokim stopniu czystości, stwierdzonym przez pomiary objętości i obserwację widma.

Doświadczenia moje były w zasadzie podobne do doświadczeń Rutherforda z tą różnicą, że używałem tlenku miedzi zamiast iskry i że wszystkie połączenia w aparaturze mojej ustanawiane były zapomocą widełek rtęciowych, podczas gdy w pracy Rutherforda trudność, wynikająca z rozkładu tłuszczów, usunięta była przez wysmarowanie kranów bezwodnikiem fosforowym. W pierwszych jednak swych doświadczeniach wprowadzałem zgruba oczyszczony radon zapomocą zwykłej pompy do przeczucania gazów (która posiadała smarowany kran) do aparatury, którą można było ewakuować pompą Töplera i węglem koksowym.

Doświadczenia te nie dały dobrego wyniku. Preparaty moje zawierały zaledwie 17 do 24% radonu. Doszedłem do wniosku, że pomimo szczegółowego opisu techniki oczyszczania radonu, zawartego w pracach wspomnianych autorów, pozostały tam pewne sprawy niejasne i dlatego postanowiłem przestudjować sprawę te ponownie.

Jak wspomniałem poprzednio, ciśnienie radonu jest naogół bardzo małe; dlatego też usiłowałem aparaturę swą skonstruować zgodnie z zasadami techniki wysokiej próżni, a w szczególności uniknąć użycia pompy do przeczucania gazów.

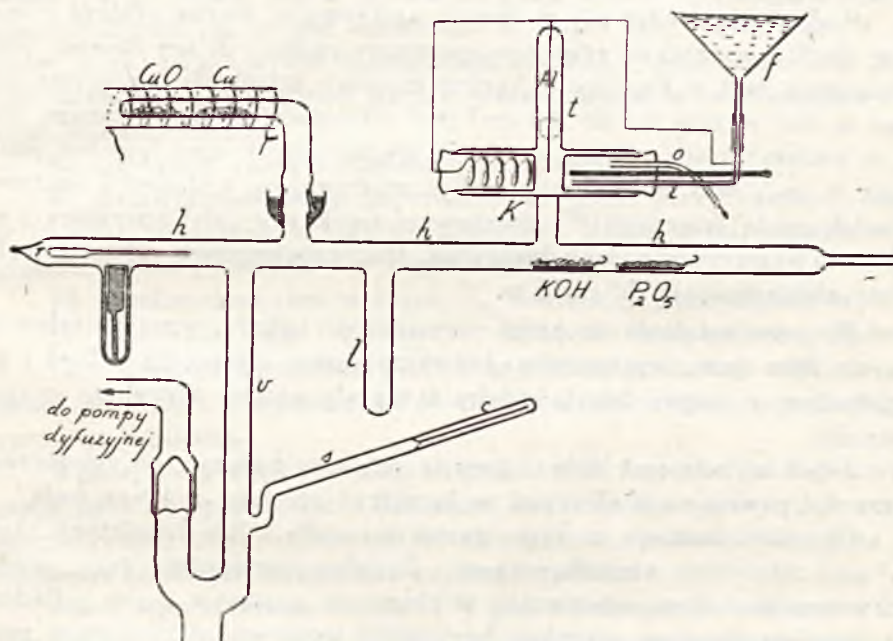
Na rys. 1 przedstawiony jest aparat, którego budowa została oparta

1) Ramsay a. Gray. Trans. Chem. Soc. 95, 1073, 1909.

2) Debierné, C. R. str. 1264, 1909.

3) Rutherford, Phil. Mag. 16, 300, 1908.

na tych rozważaniach. Istotną jego częścią jest pozioma rurka szklana h , długości ok. 40 cm, średnicy ok. 10 mm, którą widełki rtęciowe f dzieli od pompy dyfuzyjnej. Jako pompy przygotowawczej używałem pompy Toeplerowskiej, gdyż pozwala ona na zbieranie odciąganych podczas oczyszczania gazów, a przez to na uniknięcie radioaktywnej infekcji zakładu oraz na sprawdzanie, czy nie zachodzi strata radonu. Do pionowej rurki V długości ok. 30 cm, która prowadzi do widełek, przylutowano pochyloną boczną rurkę S , przechodzącą na końcu w wycechowaną kapilarę C , w której skoncentrować można było oczyszczony radon.



Rys. 1

W rurce h znajdowały się reaktywy. KOH i P_2O_5 wprowadzane były w łożeczkach szklanych. Tlenek miedzi aktywowany palladem oraz siatka miedziana, zredukowana w atmosferze wodoru, znajdowały się w rurce pyreksowej, która z rurką h złączona była przez szlif, uszczelniony rtęcią.

Rurka l służy do kondensowania radonu w ciekłym powietrzu. K jest wychowaną miarką Knudsen'a o małej czułości. Jej organem ruchomym jest listek glinowy grubości 4μ , którego dolny koniec wisi między płaskimi równoległymi denkami dwu naczynek wlotowanych w rurkę g . Rurka ta wygląda jak podwójne naczynie Dewara. Jedno z naczynek zamknięte jest korkiem z otworami na termometr, oraz zaopatrzone w rurki i i o

do dopływu i wypływu wody. Rurka dopływowa łączy się z lejkiem, tak iż naczynko możemy kolejno napełniać wodą ciepłą i zimną. Celem uniknięcia sił elektrostatycznych, w puste naczynko wpuszczamy uziemioną spiralę; uziemiono również listek i wodę w drugim naczynku. Odchylenie listka odczytuje się w mikroskopie, w którego okularze jedna podziałka odpowiada 0,1 mm. Przyrząd daje ok. 2 podziałek na 1 bar, gdy temperaturę wody podnosimy o 10°. Miarka ta jest dogodna w zastosowaniu do dziedziny ciśnień, wynoszących kilka barów i pozwala na dokonywanie szybko po sobie następujących pomiarów.

Radon wprowadza się w sposób następujący. Rurka szklana r średnicy ok. 5 mm zawiera zgruba oczyszczony radon. Jeden koniec rurki wyciągnięty jest w kapilarę o bardzo cienkich ściankach. Całkowita ilość gazu w niej wynosi 0,1 do 0,3 cm³ pod ciśnieniem atmosferycznym. Rurkę tę umieszcza się w rurce h tak, iż wyciągnięty koniec leży tuż ponad rurką m , w której umieszczony jest w zalutowanym cylinderku szklanym kawałek pręta żelaznego. Po gruntownej ewakuacji całej aparatury i oddzieleniu jej rtęcią od pompy dyfuzyjnej, tłucze się kapilarę, zbliżając wzbudzony elektromagnes do rurki m .

W celu ustalenia techniki oczyszczania radonu, wprowadzałem do aparatu inne gazy, występujące zazwyczaj jako domieszki radonu i postępowałem z nimi tak, jakgdyby zawierały radon, którybym pragnął oddzielić.

Jeżeli metoda jest dobra, gazy te powinny zniknąć; po zakończeniu czynności powinno się otrzymać w kapilarze objętość znikomo małą.

Objętość każdego z tych gazów wynosiła kilka dziesiątych części cm³ pod ciśnieniem atmosferycznym. Badałem następujące gazy: wodór, który wprowadzałem, ogrzewając w płomieniu gazowym rurkę palladową (nie przedstawioną na rysunku); bezwodnik węglowy, otrzymywany przez ogrzanie czystego węglanu magnezu; powietrze (ilość gazów szlachetnych zawarta w 1 cm³ powietrza jest niezmiernie mała, z wyjątkiem argonu, który łatwo wypompować nawet w temperaturze ciekłego powietrza); wreszcie gaz oświetlający, który interesował mnie ze względu na zawarte w nim węglowodory i tlenek węgla. Dwa ostatnie gazy wprowadzałem przy pomocy pompy do przierzucania gazów, przylutowanej między pompą dyfuzyjną i pompą *Toeplera*.

Czynności wykonywane były w następującym porządku.

1. W aparacie robiono próżnię, wygrzewając miarkę *Knudsen*a do 350° i bombardując pozostałe części wyładowaniem bezelektrodowym.

2. Połączenie z pompą dyfuzyjną przerywano, podnosząc rtęć w widelkach /.

3. Wprowadzano gaz badany w sposób opisany przed chwilą

(względnie tłuczono „magnetycznie” cienkościenną rurkę z radonem).

4. Temperaturę CuO podnoszono na $\frac{1}{2}$ godziny do 600° .
5. Pozostawiano na określony czas gaz w zetknięciu z reaktywami. Długość tego czasu zmieniano w celu znalezienia warunków optymalnych.
6. Podstawiano pod rurkę l rurkę Dewara z ciekłym powietrzem.
7. Wypompowywano nieskroplone gazy zniżając kilkakrotnie na 10 sek. rtęć w widelkach. Czynność tę uważano za skończoną, gdy miarka wskazywała ok. 2 barów; conajmniej połowa tego ciśnienia pochodziła od pary rtęci. Było zbyt ciężkie iść dalej z próżnią, gdyż objętość tej części (G), do której miano przerzucić gazy, dające się skroplić, wynosiła zaledwie 2 cm^3 , tak iż pod ciśnieniem 1 bara ilość zawartych w niej gazów nieskroplonych odpowiadała $0,002\text{ mm}^3$ pod ciśnieniem atmosferycznym, a więc objętości bardzo drobnej nawet w porównaniu z objętością własną radonu.
8. Oddalano rurkę z ciekłym powietrzem.
9. Przedystylowywano poprzednio skroplone gazy do rurki S , owijając ją watą, umoczoną w ciekłym powietrzu. Rurka ta pozostawała w połączeniu z resztą aparatury w ciągu 5—10 min.
10. Podnoszono rtęć w rurce V , oddzielając gazy zebrane w S .
11. Usuwano watę i ogrzewano rurkę do temperatury pokojowej.
12. Ścisano uwolnione gazy w kapilarze, podnosząc rtęć do stosownej wysokości. Wymierzano objętość i ciśnienie gazu, uwzględniając poprawkę kapilarną.

Wodór, który wypróbowałem najprzód, znikł zupełnie, jak tego zresztą można było się spodziewać. Natomiast bezwodnik węglowy dał wyniki nieoczekiwane, które warto opisać szczegółowo, ponieważ tłumaczy one całkowicie trudności otrzymania czystego radonu.

Jeżeli wprowadzamy czysty CO_2 pod ciśnieniem początkowym kilku milimetrów, ciśnienie jego dzięki działaniu CO_2 spada w ciągu 10—20 minut poniżej 1 bara. Jeżeli jednak chcemy wyznaczyć pozostałą jeszcze ilość tego gazu za pomocą metody „radonowej”, t. j. przedystylowując go do rurki S i ścisając w kapilarze, znajdziemy naogół, że ilość jego, mierzona jako iloczyn ciśnienia przez objętość, jest o wiele większa od obliczonej. Naprzykład otrzymałem w jednym z doświadczeń po 10 minutach skraplania $1\text{ mm}^3\text{ CO}_2$ pod ciśnieniem 200 mm Hg ($pv = 250\text{ cm}^3 \times \text{bar}$), podczas gdy ciśnienie w 50 cm^3 wynosiło $0,5\text{ bar}$ ($pv = 25\text{ cm}^3 \times \text{bar}$).

Jeżeli ściśnięty gaz wpuszczamy z powrotem do aparatury, ciśnienie spada natychmiast do wartości nieco wyższej od początkowej i następnie bardzo powoli zmniejsza się nadal. Jeżeli to wyznaczenie CO_2 w rurce kapilarnej powtarzamy kilkakrotnie w różnych odstępach czasu, otrzymujemy wartości stale malejące, ale naogół potrzeba kilku godzin zanim otrzymamy pv rzędu wielkości $10\text{ cm}^3 \times \text{bar}$. Gdy przypomnimy sobie

że ciśnienie 0,1 curie radonu w 10 cm^3 wynosi 6,5 bara ($pv = 65 \text{ cm}^3 \times \text{bar}$), zrozumiemy od razu, że efekty tego rodzaju spowodować mogą zupełnie niepowodzenie eksperymentu, mającego na celu preparację czystego radonu.

Objaśnienia tego szczególnego zachowania się CO_2 należy szukać w potężnej adsorpcji tego gazu na szkle.

Podczas dystylacji ścianki wydzielają stale adsorbowany gaz; ilość gazu, zebrana w rurce włoskowatej, zależy oczywiście od prędkości płynięcia CO_2 i od jego ciśnienia w aparaturze do oczyszczania. Doświadczenia wykazały, że w ciągu pierwszych 30 minut ilość przedystylowanego gazu wzrasta proporcjonalnie do czasu, w ciągu którego trwa dystylacja, dowodzi to, że ciśnienie swobodne CO_2 , a zatem i ilość jego uwięziona na szkle zmniejsza się bardzo powoli.

W jednym z doświadczeń stwierdzono, że w okresie początkowym skraplano ok. $20 \text{ cm}^3 \times \text{bar}$ w ciągu każdej minuty, podczas gdy przez rurki aparatury przepływało ok. $100 \text{ cm}^3/\text{sek}$, jak to można było wyliczyć z wymiarów rurek. Wynika stąd, że ciśnienie CO_2 w aparaturze wynosiło ok. $3 \cdot 10^{-3}$ bara. Liczby te ilustrują dobitnie wielkość adsorpcji CO_2 i trudności pozbycia się tego gazu.

Interesującym jest przybliżone wyznaczenie całkowitej zaadsorbowanej ilości. Wynosiła ona we wspomnianem doświadczeniu ok. $2000 \text{ cm}^3 \times \text{bar}$ t. j. ok. $5 \cdot 10^{16}$ cząsteczek. Całkowita powierzchnia ścianek aparatury wynosiła ok. 200 cm^2 , tak iż na cm^2 mamy $2,5 \cdot 10^{14}$ cząsteczek, czyli 25% liczby potrzebnej do utworzenia warstwy monomolekularnej. Liczby te są zgruba przybliżone; niemniej rząd ich wielkości jest zadziwiająco znaczny. Z danych Langmuira¹⁾ wnioskujemy, że warstwa adsorpcyjna CO_2 , równoważna z powyższą warstwą, istnieje na micy pod ciśnieniem 172 barów w temperaturze -80° . Ponieważ niema istotnej różnicy pomiędzy zdolnością adsorpcyjną szkła i miki, możemy wywnioskować stąd, że ciśnienie w stanie statecznym, w równowadze z taką samą warstwą CO_2 na szkle w temperaturze pokojowej, powinno być znacznie wyższe od 172 barów. W moich doświadczeniach ciśnienie przed dystylacją wynosiło 0,5 bara, podczas dystylacji $3 \cdot 10^{-3}$ bara. Coprawda, w doświadczeniach Langmuira szkło i mika były uprzednio silnie wygrzewane w próżni i para wodna nie miała dostępu do naczynia adsorpcyjnego; w moich doświadczeniach tylko część aparatury mogła być ogrzana do temperatury, w której warstwy adsorbowane ulegają zniweczeniu, a w dodatku nie sposób było pozbyć się śladów pary wodnej, wydzielanej przez KOH i P_2O_5 . Jednakowoż zupełnie podobne wyniki (które będą opisane szczegółowo na innym miejscu) otrzymałem, używając aparatury, która mogła być skuteczniej wygrzana. Sądzę, że różnica wyników tłumaczy

¹⁾ Langmuir. Journ. Am. Chem. Soc., 40, 1361, 1918.

się raczej wielką czułością mojej metody, która pozwala na wykrywanie warstw adsorpcyjnych nawet wtedy, gdy ciśnienie w stanie równowagi jest niezmiernie małe.

Niedawno stwierdzono ¹⁾, że szkło traktowane przez kwasy traci gładkość powierzchni, tak iż pole adsorbujące staje się o wiele większe niż pole, wyliczone z wymiarów. Co więcej, zaatakowane chemicznie szkło tworzy rodzaj gąbki, w wyniku czego wymiany między gazem swobodnym a warstwą adsorbowaną zachodzą o wiele wolniej, niż się to dzieje w zjawisku adsorpcji „klasycznej”.

Fakty te łatwo tłumaczą zachowanie się CO_2 w obecności szkła. Gwałtowny spadek ciśnienia podczas dystylacji z 0,5 na 0,003 bara wskazuje, że gaz wydziela się z warstwy adsorbowanej bardzo powoli, tak iż, według wszelkiego prawdopodobieństwa, prędkość opróżniania szkła zależy nie od prędkości przepływu CO_2 , lecz od prędkości wydostawania się tego gazu z skomplikowanych utworów gąbczastych, istniejących na szkłe. Częściowa nieodwracalność zjawisk obserwowanych, gdy ściśnięty CO_2 wraca do aparatury, również dowodzi, że nie może tu być mowy o adsorpcji na powierzchni gładkiej, gdyż w przypadku takim możemy spodziewać się doskonałej odwracalności.

Byłoby zapewne rzeczą ciekawą powtórzyć doświadczenia te ze szkłem świeżo wydmuchanem, trzymanem starannie zdala od pary wodnej, gdyż w tym przypadku, jak twierdzi Patrick, szkło posiada powierzchnię gładką.

W pracy nad oczyszczaniem radonu warunki te nie dałyby się urzeczywistnić, gdyż podczas działania CuO na wodór tworzą się wielkie ilości pary wodnej. Radykalnym sposobem uniknięcia efektów adsorpcyjnych byłoby utrzymywanie całej aparatury w wysokiej temperaturze, z wyjątkiem części zawierającej KOH i P_2O_5 . Byłoby to jednak bardzo trudne do urzeczywistnienia.

Dla celów oczyszczania radonu wystarcza w zupełności pozostawienie mieszaniny gazów w zetknięciu z KOH na dostatecznie długi przeciąg czasu. Należy przypomnieć, że rozwiązanie to zostało odkryte wiele lat temu przez Rutherforda, który stwierdził, że potrzeba 24 godzin na to, aby KOH pochłonął ostatnie ślady CO_2 .

KOH działa jak pompa, która wyciąga CO_2 ze ścianek. Podobnie jakwdoświadczeniach kondensacyjnych, prędkość tej ewakuacji jest w rzeczywistości prędkością dyfuzji CO_2 w gąbczastym materiale adsorbującym szkła; okres rzędu wielkości jednego dnia jest właśnie okresem, którego można się spodziewać w procesach tego rodzaju.

Porównyując KOH z pompą, ważną jest rzeczą powiedzieć parę słów o „wydajności” i o „ciśnieniu granicznym”.

¹⁾ Frazer, Patrick a. Smith, Journ. of Phys. Chem., 31, 897, 1927.

Teoretycznie biorąc, ciśnieniem granicznym jest tu ciśnienie dysocjacji K_2CO_3 , które jest znikomo małe; wydajność, t. j. liczba cząsteczek CO_2 , adsorbowanych na jednostkę czasu, jest rzędu wielkości $\frac{1}{4} N\Omega S$, gdzie S jest całkowitem polem powierzchni KOH , N liczbą cząsteczek w 1 cm^3 , zaś Ω średnią prędkością cząsteczek CO_2 . Ale rozważania te stosują się jedynie do świeżej powierzchni KOH . Jeżeli „pole” rozumiemy w znaczeniu makroskopowym, jest ono naogół rzędu wielkości 10 cm^2 , i po pochłonięciu 10^{16} cząsteczek CO_2 (t. j. $0,3\text{ mm}^3$ pod ciśnieniem atmosferycznym) pokryte zostaje ciągłą warstwą K_2CO_3 . Ponieważ ilość CO_2 , wprowadzona razem z radonem, jest napewno o wiele większa od ilości dopiero co wspomnianej, przeto wnioskujemy, że usuwanie CO_2 (nawet jeśli nie bierzemy pod uwagę CO_2 adsorbowanego) będzie bardzo szybkie w początku, zaś w końcu doświadczenia bardzo powolne, gdyż polegać ono będzie wtedy na dyfundowaniu CO_2 w KOH . Przewidywania te zgadzają się nietylko z moimi spostrzeżeniami — gdyż jak stwierdziłem po szybkim spadku do ułamka 1 bara, dalszy spadek odbywa się bardzo powoli — ale także i przez Debierna, który pisze, że „najwidoczniej reakcje chemiczne stają się niezmiernie powolne pod ciśnieniami bardzo niskimi”.

Rozważania powyższe prowadzą jasno do wniosku, że jest rzeczą niemożliwą otrzymanie zupełnie czystego radonu przez działanie samych tylko reaktywów chemicznych. Wszyscy badacze, którzy opisali proces oczyszczania radonu, podają, że objętość radonu natychmiast po wprowadzeniu do kapilary jest naogół większa od objętości teoretycznej. Objętość ta zmniejsza się w wybitny sposób w ciągu pierwszych kilku godzin, poczem pozostaje niezmienna; tę objętość ostateczną uważa się za objętość czystego radonu. Wyniki te przedyskutowane będą w innej pracy w związku z wynikami, otrzymanymi przezemnie przy użyciu tej samej metody. Na tem miejscu wystarczy powiedzieć, że metoda chemiczna, przynajmniej w opisanej wyżej postaci, nie wystarcza do zupełnego usunięcia CO_2 . Domieszka CO_2 , którą radon zawiera po starannie wykonanym eksperymencie, przy użyciu 50—100 millicuries, waha się od 20 do 50%.

Ważną jest rzeczą wiedzieć, czy CO_2 jest domieszką jedyną radonu (po za parami wody i rtęci, których obecność jest bez znaczenia w rurkach pod ciśnieniem atmosferycznym, oraz śladami gazów nieskroplonych, głównie wodoru, które odnajdujemy na skutek niedostatecznej ewakuacji). *A priori* można przypuszczać, że cięższe węglowodory mogą zachowywać się w sposób podobny do CO_2 .

Ponieważ byłoby rzeczą trudną badać wszystkie węglowodory, wykonałem kilka doświadczeń z gazem oświetlającym, który zawiera wielką ich ilość i różnorodność. Wynik był następujący. Objętość początkowa gazu wynosiła 5 cm^3 . Po oksydacji przez CO_2 , skondensowaniu w cieplem powietrzu etc. objętość spadła do $0,1\text{ mm}^3$; gdy jednak gaz pozosta-

wiono na 15 godzin w zetknięciu z KOH , objętość ta zmalała do 0.005 mm^3 (co odpowiada objętości 8 millicuries radonu). Ponieważ węglowodory nie są adsorbowane przez KOH , zjawiska te tłumaczą się w zupełności obecnością CO_2 , który powstaje przez spalenie gazu oświetlającego. Możemy zatem twierdzić ze znacznym stopniem pewności, że w metodzie, opisanej w tej pracy, bezwodnik węglowy jest jedynym gazem trwałym, który koncentrowany jest wraz z radonem drogą skroplenia w temperaturze ciepłego powietrza.

Rękopis otrzymany d. 18 stycznia 1928.

Barbara Schmidtówna

O nowej serji rezonansowej selenu

Sur une nouvelle série de résonance du sélénium

Sommaire.

Depuis les travaux de Diestelmeyer¹⁾ et de Steubing²⁾ on sait que la vapeur du sélénium, excitée par la lumière à spectre continu, émet un rayonnement de fluorescence à spectre de bandes.

Ehrenfeucht³⁾ et Rosen⁴⁾ ont pu mettre en évidence une luminescence analogue en excitant ces vapeurs par certains faisceaux monochromatiques du spectre du mercure. On pourrait s'attendre à des phénomènes semblables provoqués par une excitation à l'aide d'un rayonnement d'une autre longueur d'onde.

Dans cet ordre d'idées on a entrepris des recherches qui ont permis de déceler une nouvelle série de résonance du sélénium excitée par la raie *Mg* 4481.

Les moindres traces d'impuretés exerçant une grande influence sur le phénomène étudié on a porté une attention particulière sur l'état de pureté de l'appareillage et de la vapeur du sélénium. A cet effet on a distillé le sélénium plusieurs fois dans le vide et l'appareillage a été soigneusement purgé des gaz occlus et adsorbés par un chauffage prolongé, également dans le vide.

On plaçait l'ampoule contenant du sélénium dans un four électrique, pourvu d'orifices appropriés et on l'éclairait avec la lumière d'une étincelle condensée au magnésium. Le rayonnement de résonance se manifestait lorsque les vapeurs étaient portées à une température de 300° C, son intensité atteignait le maximum aux environs de 400° et diminuait ensuite pour disparaître à 500°. L'intensité de ce rayonnement est très faible;

¹⁾ Zs. f. wiss. Phot. XV, 1916, 18.

²⁾ Phys. Zeit. XIV, 1913, 887.

³⁾ C. R. Soc. Polonaise de Physique VII, 1926, 65.

⁴⁾ Zs. f. Phys. 43, 1927, 69.

l'obtention d'une photographie du spectre exigeait, par conséquent, des poses prolongées allant jusqu'à 150 heures.

Le spectre obtenu présente tous les traits caractéristiques d'un spectre de résonance. Il se distingue par une quantité notable de raies dont les fréquences ne sont pas conformes à la loi de Stokes. Toutes les raies obtenues ayant un aspect diffus, on a évalué leurs longueurs d'onde en photométrant les clichés au moyen d'un microphotomètre enregistreur de Moll et en mesurant les distances réciproques des maxima des courbes obtenues (l'une d'elles se trouve dans la figure 1).

Les longueurs d'onde déterminées de cette façon peuvent être exprimées par la formule

$$\frac{1}{\lambda} = 22312 - 363 m - 1.3 m^2,$$

où m est le numéro d'ordre de la raie en partant de la raie excitatrice à laquelle correspond $m = 0$. En admettant que la réémission de la raie excitatrice correspond au passage de l'état excité $n' = 1$ à l'état normal $n = 14$ cette formule aboutira à la formule générale donnée par Rosen pour d'autres séries de résonance du sélénium. On peut donc compléter le schéma des niveaux d'une molécule de sélénium donné par le même auteur de la manière indiquée dans la figure 2.

Le tableau de la page 283 donne les longueurs d'onde obtenues expérimentalement (colonne 3) et calculées (colonne 4) à l'aide de la formule précitée. La concordance est satisfaisante.

Quand à la répartition des intensités entre différentes raies elle présente une allure assez compliquée, comme on le voit d'après la fig. 1.

En terminant je tiens à remercier M. le Professeur S. Piękowski pour les nombreux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer ainsi que pour l'aimable intérêt qu'il a pris à ces recherches.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 9 février 1928

Oddawna znane jest zjawisko, że para selenu naświetlona światłem o widmie ciągłym fluoryzuje, wysyłając promieniowanie o charakterze pasmowym.

Ehrenfeucht¹⁾ i Rosen²⁾ wykazali, iż można wzbudzić selen

¹⁾ Sprawozd. Pol. Tow. Fiz. VII, 65, 1926.

²⁾ Zs. f. Phys. 43, 69, 1927.

do świecenia również światłem jednobarwnem. Z prac tych wynika, iż wiązki jednobarwne widma rtęci, pochłaniane silnie przez parę selenu, wzbudzają promieniowanie rezonansowe, składające się z całego szeregu prążków, tworzących t. zw. serję rezonansową, określoną tak przez długość fali wiązki wzbudzającej, jak i przez cechy charakterystyczne promieniującej cząsteczki selenu. Stwierdzili oni, że z widma rtęci wiązki o $\lambda = 4359, 4078, 4046, 3655, 3650$ wzbudzają właściwe im serje rezonansowe.

Według współczesnych poglądów na zjawisko świecenia rezonansowego, należałoby się spodziewać, iż analogiczne świecenie winno być również wzbudzone przez światło o innej długości fali, o ile podlega ono dostatecznie silnemu pochłanianiu. Trudno jednakże byłoby twierdzić, że wszelkie wiązki pochłonięte dadzą świecenie rezonansowe. Poza tem różne serje rezonansowe mogą, być może, powstawać i rozwijać się w różnych warunkach ciśnienia i temperatury, których wyznaczenie przedstawia znaczną wartość.

W tym też kierunku rozpoczęto badania, które po próbach wstępnych doprowadziły do użycia jako światła wzbudzającego iskry magnezowej, a to z następujących względów: 1) prążek magnezu 4481, o bardzo znacznem natężeniu jest odosobniony, skutkiem czego używanie monochromatora, lub też stosowanie filtrów, nie jest konieczne, 2) należy przypuszczać, że leży on w obszarze silnego pochłaniania, choć danych co do widma pochłaniania selenu w tej dziedzinie brak.

Ponieważ jednak prace Rosena wykazały zupełną zgodność krawędzi pasm fluorescencji i absorbcji w obszarze $\lambda = 4179 - 3556$, można zatem przypuszczać, iż zgodność ta występuje i poza temi granicami. Głowice zaś pasm fluorescencji zostały wyznaczone przez Rosena aż do $\lambda = 4907$ i według tych danych w pobliżu prążka magnezu 4481 znajduje się pasmo o głowicy 4481, któremu zatem odpowiadać winno analogiczne pasmo pochłaniania.

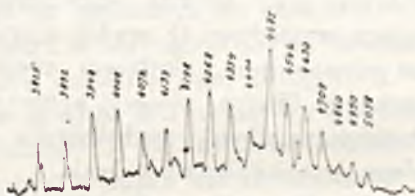
Doświadczenie wykonane było w następujący sposób. Do walcowatego naczynka kwarcowego, możliwie dokładnie wyhodowanego w próżni, wdostylowywano pewną ilość selenu, uprzednio oczyszczonego przez kilkakrotną destylację w próżni. Naczynko to umieszczano w piecu elektrycznym, którego temperatura mogła być dowolnie regulowana. Ilość zawartego w naczynku selenu była dostatecznie wielka, aby wytworzona para w temperaturze badania była nasycona. Iskra magnezowa, służąca jako źródło światła, zasilana była prądem z wtórnego obwodu transformatora na prąd przemienny 50-okresowy. Równoległe do iskry włączono kondensator. Światło iskry, zebrane przy pomocy krótkoogniskowej soczewki, było skierowane przez otwór w piecu na parę selenu, którą wzbudzało do świecenia. Świecenie to było skierowane na szczelinę spektrografu.

poprzez wąski otwór w grubym korku azbestowym, zamykającym otwór pieca, co pozwalało usunąć większą część światła rozproszonego na ściankach naczynka.

Obserwacja subiektywna wykazuje, iż już przy 300° można dostrzec białawą smugę, znaczącą ślad wiązki wzbudzającej. Przy wzroście temperatury jasność smugi stopniowo wzrasta aż do temperatur zbliżonych do 400° . Przy dalszym jej wzroście natężenie światła wzbudzonego słabnie, przyczem jednocześnie długość obserwowanej smugi zmniejsza się, zbliżając się ku ściance naczynka, na którą pada światło wzbudzające. Powyżej 500° świecenie staje się niedostrzegalne.

Nawet jednak w najlepszych warunkach wzbudzenia natężenie świecącej wiązki jest nadzwyczaj słabe, skutkiem czego, w celu otrzymania fotografii widma, okazało się koniecznym przedłużenie czasu naświetlania do 15J godzin.

Otrzymane klisze wykazują typową serję rezonansową prążków



Rys. 1

zespolonych z wypromieniowanym prążkiem wzbudzającym 4481, zwraca przytem uwagę, iż liczba prążków antistokesowskich jest większa od liczby prążków długofalowych. Wszystkie prążki są na fotografiach zazwyczaj silnie rozmyte, co znacznie utrudnia wyznaczenie długości fali i zmniejsza dokładność bezpośrednich pomiarów.

Istotnie, wielokrotne pomiary różnych klisz przy pomocy komparatora dały wyniki niezadawalające. Zastosowano zatem drogę pośrednią, a mianowicie przez fotometrowanie klisz wraz z widmem porównawczem zapomocą mikrofotometru samopiszącego Moll'a. Rys. 1 daje jedną z krzywych w ten sposób otrzymanych, gdzie zupełnie wyraźnie są zaznaczone miejsca największych zaciemnień, odpowiadające poszczególnym prążkom. Pomiary na tych krzywych mikrofotometrycznych mogły być wykonane z dokładnością około 3 \AA .

Otrzymane tą drogą długości fali dadzą się ująć w następujący wzór:

$$\frac{1}{\lambda} = 22312 - 362 m + 1.3 m^2$$

gdzie m jest liczbą porządkową prążków; dla $m = 0$ otrzymujemy prążek wzbudzający dla $m < 0$ — prążki antistokesowskie.

Poniższa tablica daje liczby drgań otrzymane na podstawie pomiaru klisz i obliczone według podanego wzoru.

T A B L I C A I

m	λ	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$ obl.
-12	3717 Å	$2690 \times 10 \text{ cm}^{-1}$	$2684 \times 10 \text{ cm}^{-1}$
-11	3773	2650	2645
-10	3825	2614	2616
-9	3892	2558	2568
-8	3948	2533	2529
-7	4009	2494	2491
-6	4072	2455	2453
-5	4133	2419	2416
-4	4198	2382	2378
-3	4268	2343	2341
-2	4334	2307	2304
-1	4404	2270	2268
0	4481	2231.2	2231.2
1	4546	2197	2195
2	4630	2159	2159
3	4709	2123	2124
4	4792	2087	2089
5	4860	2058	2054
6	4950	2020	2019
7	5058	1977	1974
8	5158	1940	1950

Widzimy, że występuje tu 12 prążków antistokesowskich (prążki —11 i —12, aczkolwiek nadzwyczaj słabe, wystąpiły jednak wyraźnie przy użyciu spektrografu kwarcowego). Znaczy to, że cząsteczka, pochłaniająca światło wzbudzające, nie znajduje się w stanie zerowym, lecz co najmniej w dwunastym.

Według teorii Lenza wszystkie serie rezonansowe jakiegoś gazu mogą być przedstawione zapomocą jednego wzoru kształtu

$$\frac{1}{\lambda} = a - bn + cn^2,$$

gdzie n oznacza liczbę kwantową drgania jąder, a liczbę drgań, odpowiadającą przejściu do stanu $n = 0$, b częstości drgania jąder w dwuatomowej cząsteczce.

Rosen dla seryj rezonansowych selenu, zespolonych z prążkami ręki, znalazł następujący wzór ogólny:

$$\frac{1}{\lambda} = a - 397,5 n + 1.32 n^2.$$

Jeżeli przyjąć, że reemisja prążka wzbudzającego 4481 odpowiada przejściu ze stanu wzbudzonego $n' = 1$ do stanu normalnego $n = 14$, otrzymamy następujący wzór:

$$\frac{1}{\lambda} = 27634 - 398 n + 1.3 n^2.$$

Prążek wzbudzający jest w takim razie związany z krawędzią pasma fluorescencji 4484. Krawędź ta, według Rosena, jest 14-tym wyrazem seryj

$$\frac{1}{\lambda} = 27583 - 397.5 n + 1.32 n^2, \quad (n' = 1),$$

oraz 1-szym wyrazem seryj

$$\frac{1}{\lambda} = 22053 + 247.2 n' - 2.3 n'^2, \quad (n = 14).$$

Mając na względzie niezbyt wielką dokładność pomiarów, można przyjąć, że podany wzór pokrywa się z wzorem Rosena. W takim jednak razie powinny wystąpić w widmie jeszcze dwa dalsze prążki antistokesowskie, odpowiadające przejściom do stanu normalnego pierwszego i zerowego. Przejścia takie występują jednak rzadko, jak to wskazuje rozkład natężeń w innych seryjach; dlatego też prawdopodobnie prążków tych nie udało się odnaleźć.

Powyższe dane pozwalają uzupełnić schemat seryjny cząsteczki selenu, podany przez Rosena, w sposób, wskazany przez rysunek 2.

Grupa poziomów, oznaczonych liczbami $n = 0, 1 \dots 22$, przedstawia stany kwantowe normalne, grupa oznaczona przez $n' = 0, 1 \dots 10$ stany wzbudzone. Strzałki wskazują przejścia ze stanu wzbudzonego do normalnego, odpowiadające reemisji prążków, wzbudzających serie rezonansowe; ich przedłużenia odpowiadają prążkom antistokesowskim. Liczby

umieszczone przy poszczególnych poziomach, charakteryzują natężenia prążków, odpowiadających odnośnym przejściom.

Z rys. 1 widzimy, iż rozkład natężeń w serii 4481 nie jest bynajmniej jednolity. Prócz spadku natężenia na krańcach serii występuje minimum dla $n = 8$ i 9 (5-ty i 6-ty prążek antistokesowski). Prócz tego prążki $n = 12$ i $n = 17$ są bardzo osłabione. To zmniejszenie natężenia nie jest pozorne, spowodowane pochłanianiem, gdyż prążki te leżą dość daleko od krawędzi pochłaniania, a w każdym razie nie bliżej niż inne o znacznym natężeniu. Stosunki natężeń są zatem dość zawiłe.

Zwraca uwagę fakt, że największe natężenie świecenia rezonansowego przy danym wzbudzeniu przypada we względnie niskiej temperaturze 400° , wówczas gdy dla innych seryj rezonansowych znajdowano optimum przy 600° . Należy tu wziąć pod uwagę, że w 400° nasycona



Rys. 2

para selenu posiada prężność 4 mm, co odpowiada według Rosen a największemu natężeniu światła fluorescencji. Przy 500° prężność par nasyconych selenu dochodzi już do 50 mm. Na zanik świecenia w tej temperaturze wpływa zatem prawdopodobnie wzmożone pochłanianie wypromieniowanego światła.

Małe, wogóle, natężenie promieniowania rezonansowego znajduje wytłumaczenie w tem, że przy 400° prawdopodobnie niewiele cząsteczek znajduje się w wysokim stanie $n = 14$. Należy przypuszczać, że liczba ich wzrosłaby przy podniesieniu temperatury, tu jednak na przeszkodzie staje jednoczesny znaczny wzrost ciśnienia. Przy zastosowaniu naczynka złożonego z dwóch części, w którym możnaby regulować niezależnie od

siebie ciśnienie i temperaturę, natężenie promieniowania rezonansowego prawdopodobnie wzmogłoby się.

W y n i k i.

1) Wykryto nową serję rezonansową selenu, wzbudzoną prążkiem magnezowym 4481. W parach nasyconach występuje ona najsilniej przy 400°C .

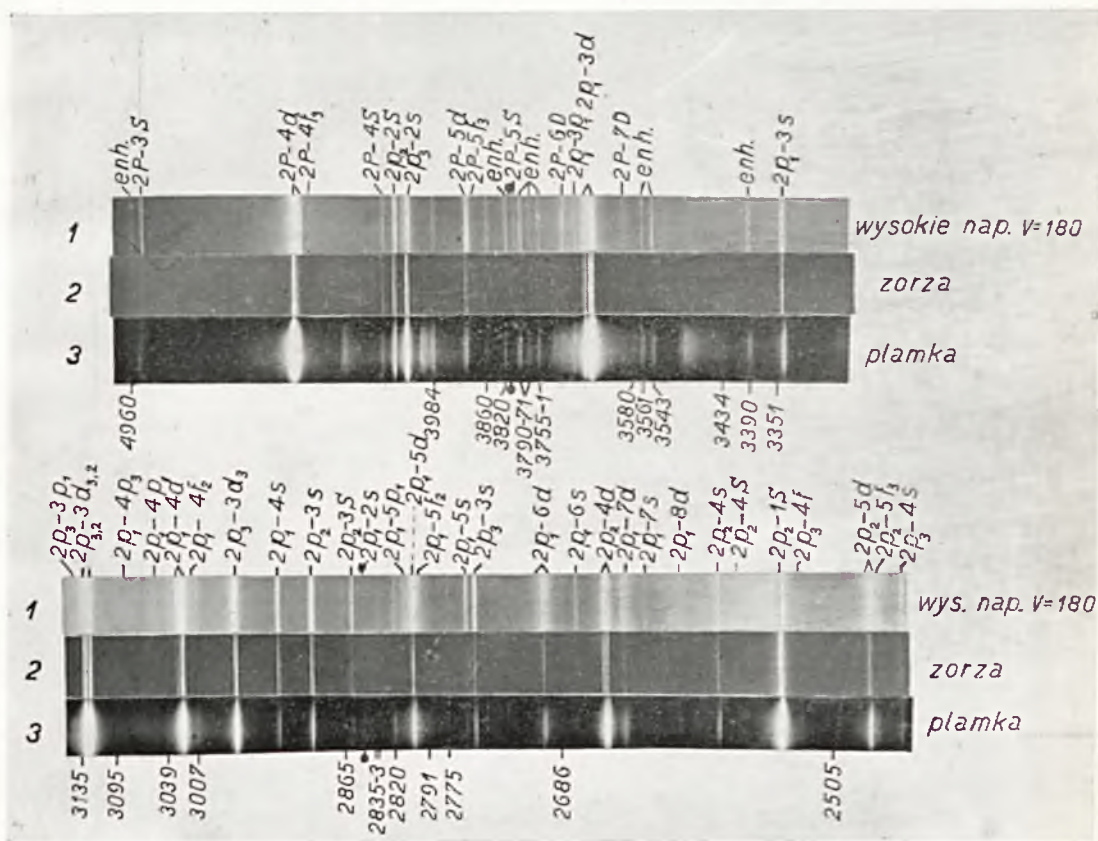
2) Pochłanianie prążka wzbudzającego 4481 odpowiada przejściu ze stanu $n = 14$ do stanu $n' = 1$.

3) Serja ta w zupełności harmonizuje z serjami, wykrytymi uprzednio przez Ehrenfeuchta i Rosena.

Na zakończenie niechaj mi wolno będzie złożyć najserdeczniejsze podziękowanie Panu Profesorowi Stefanowi Pieńkowskiemu za wskazanie tematu i życzliwe kierowanie pracą.

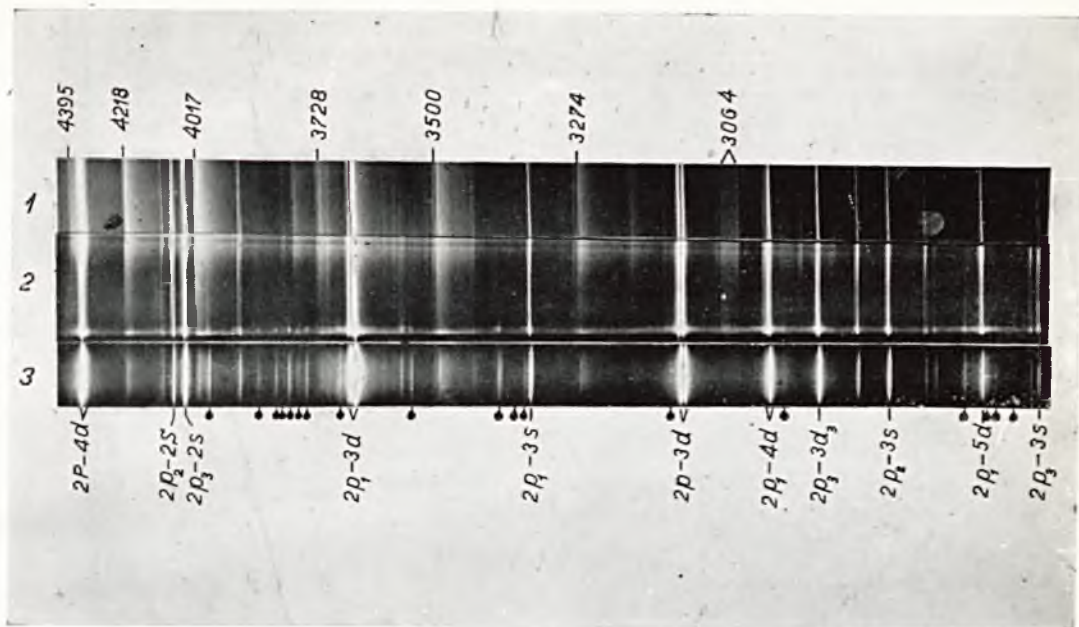
Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Rękopis otrzymany d. 9 lutego 1928.

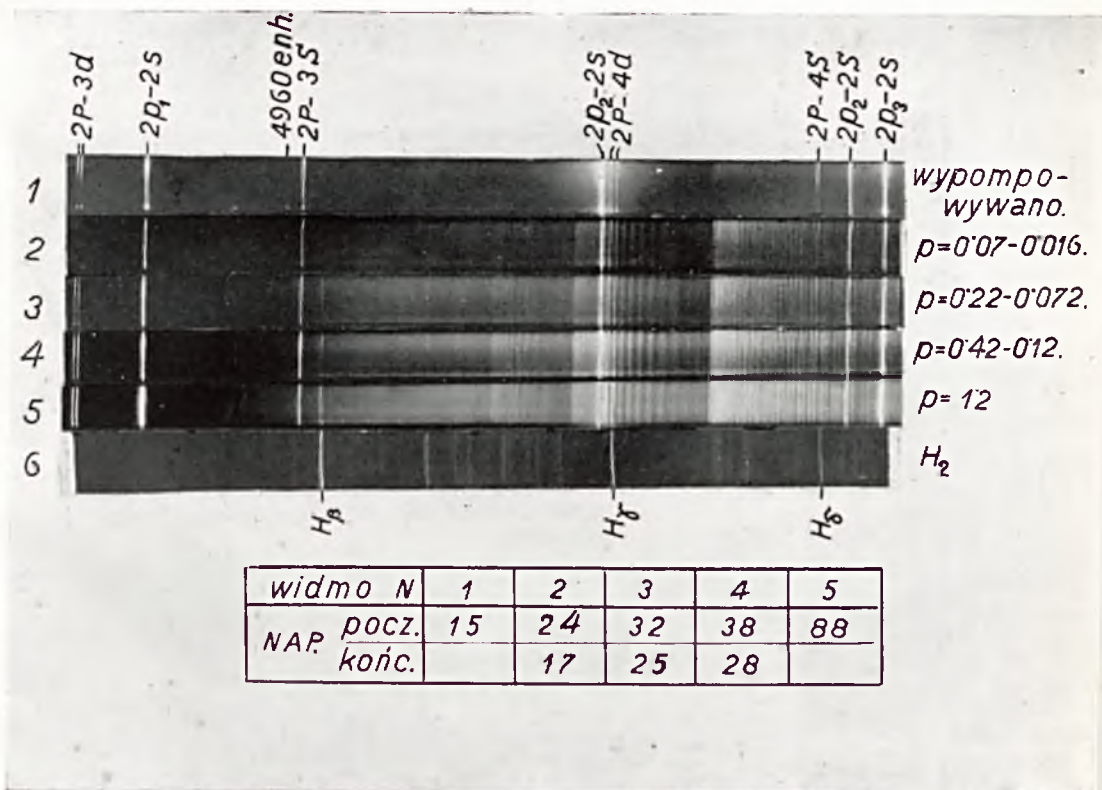


Rys. 4

Mikołaj Dziedzicki. O powstawaniu i widmie w dorku rtęci

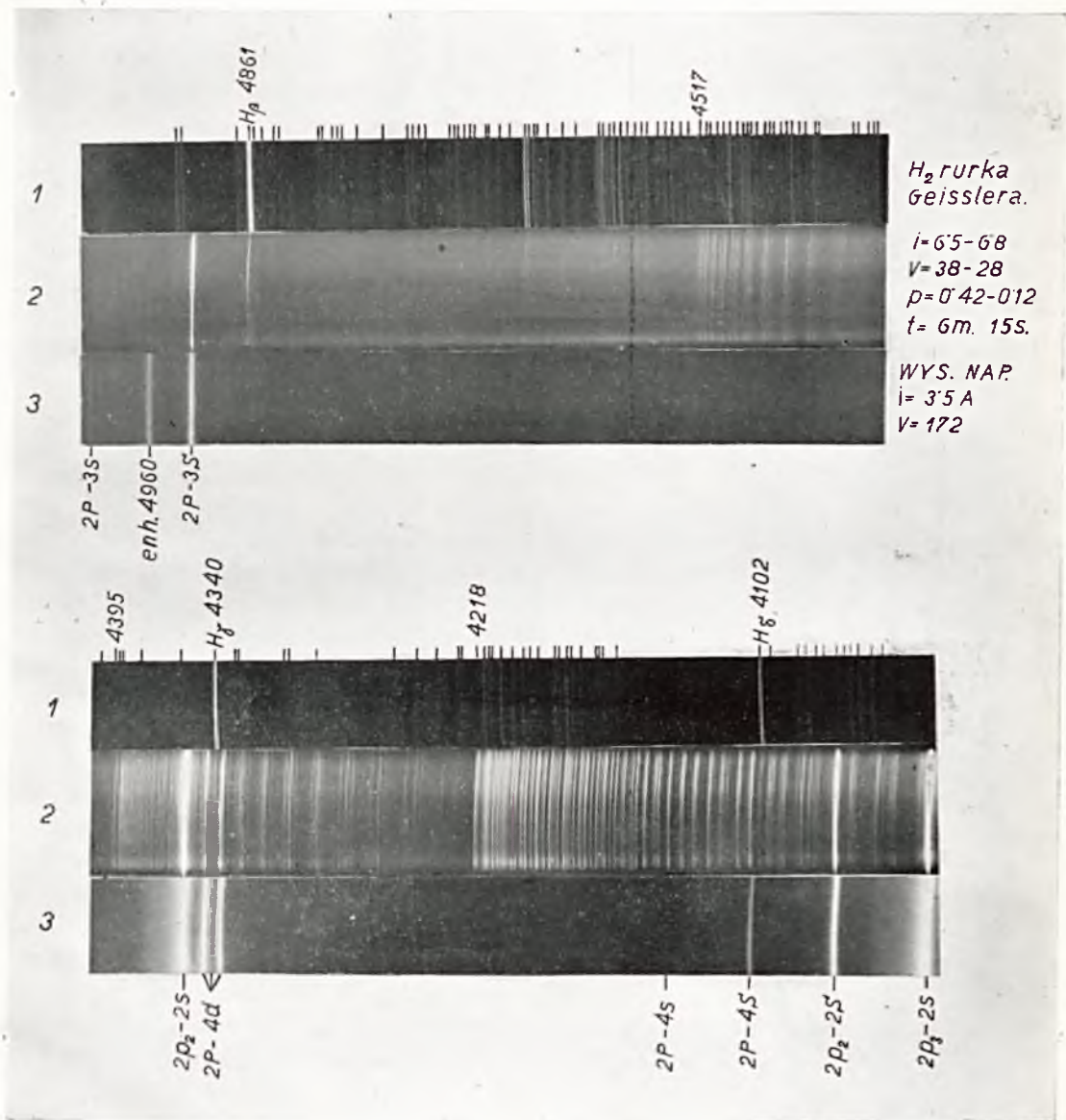


Rys 5



widmo N	1	2	3	4	5
NAR pocz.	15	24	32	38	88
końc.		17	25	28	

Rys. 7



Rys. 6

Mikołaj Dzedzicki. O powstawaniu i widmie wodorku rtęci

Henryk Jędrzejowski.

O zjawisku odwracania w działaniu promieni α na biotyt.

*Sur le phénomène d'inversion dans la biotite soumise à l'action
des rayons α .*

Sommaire.

L'auteur a essayé, dans le présent travail, d'établir expérimentalement la réalité du phénomène d'inversion supposé par J. Joly dans sa théorie de la structure des halos pléochroïques. A cet effet une ampoule à parois très minces, laissant passer les rayons α , était remplie d'environ 590 m. c. de radon et posée sur un feuillet de biotite (épaisseur 0,15 mm.).

On arrêtait, de temps en temps, l'exposition et mesurait la transparence du feuillet. Toutes les mesures ont été exécutées (dans la même région du feuillet) au moyen d'une cellule photoélectrique au potassium, reliée à un électromètre à quadrants. La transparence étudiée était comparée, chaque fois, avec celle d'une lame de biotite servant d'étalon. Les nombres proportionnels aux quantités des rayons α attaquant le feuillet on été portés sur l'axe des abscisses (fig. 1), les transparences correspondantes sur l'axe des ordonnées.

La courbe obtenue décroît d'abord très vite, passe par un minimum et commence à monter dès que le phénomène d'inversion se fait sentir. Ce phénomène n'a pû être établi que dans la région juste au-dessous de l'ampoule. La région attaquée se présente, dans le premier stade, comme un trait d'un brun foncé sur fond vert clair; dans le dernier stade de l'expérience, comme un trait jaune clair sur fond brun.

Deux conclusions suivantes sont à tirer du présent travail:

- 1) Le phénomène d'inversion dans l'action des rayons α sur la biotite a été confirmé;
- 2) La détermination de l'âge des minéraux par les halos pléochro-

iques peut conduire à des valeurs erronées puisque, aux mêmes ordonnées de la courbe de transparence, peuvent correspondre deux ou, peut-être, plusieurs valeurs des abscisses.

Manuscrit reçu le 13 février 1928.

Badania mikroskopowe cienkich płytek skał, jak np. granitu, wykazały istnienie w niektórych rodzajach miki, zwłaszcza biotyту, turmalinu, amfibolu etc., współśrodkowych sfer o mniej lub więcej ciemnym zabarwieniu. Takie systemy kulistych warstw o różnym stopniu zaciemnienia rozłożone są zazwyczaj wokół drobnych krystalicznych wprysków, szczególniej cyrkonu, znajdujących się w środku geometrycznym systemu. Oglądane w przekroju pod mikroskopem, warstwy kuliste przedstawiają się jako układ koncentrycznych pierścieni o różnym stopniu zaciemnienia. Ze względu na podobieństwo, jakie zachodzi w budowie tych utworów ze strukturą „halo” spotykanego na zdjęciach fotograficznych wokół obrazów silnie błyszczących przedmiotów, nazwano owe utwory: „halo pleochroiczne”. Określenie pleochroiczne otrzymały ze względu na zjawisko pleochroizmu, jakie w ich obrębie daje się zauważyć.

Początkowo mineralogowie przypuszczali, iż mają tu do czynienia z rodzajem skamielin pochodzenia organicznego. W 1907 r. Mügge¹⁾ w Niemczech i Joly²⁾ w Anglii prawie równocześnie przypisali powstanie tych utworów działaniu promieni α , wysyłanych z rdzenia krystalicznego, zawierającego pierwiastki promieniotwórcze, bądź rodziny uranowej, bądź torowej, bądź obu razem.

Pomiary średnic warstw współrodkowych halo pleochroicznego wykazały zgodność z zasięgiem w mice różnych grup promieni α . W ten sposób uzyskano potwierdzenie promieniotwórczego pochodzenia halo pleochroicznego.

W kilka lat później Joly³⁾ ogłosił wyniki swych dociekań oraz obserwacji, poczynionych nad nowym obfitym materiałem wielu setek okazów halo. Stwierdzona w wielu wypadkach pierścieniowa budowa halo wskazywała, iż mimo rozproszenia, jakiemu ulegają cząsteczki α , rozchodzące się na wszystkie strony z aktywnego rdzenia, ich działanie zaciemniające jest najsilniejsze przy końcu zasięgu. Celem wyjaśnienia tego zjawiska Joly przyjął, że zaciemnienie wywołane w mice jest tym

¹⁾ O. Mügge, Zentralbl. f. Mineral. 397, 1907.

²⁾ J. Joly, Phil. Mag. 13, 381, 1907.

³⁾ J. Joly, Phil. Trans. of Roy. Soc. A, 217, 51, 1916 i Proc. of Roy. Soc. A, 102, 682, 1923.

większe im większą jest zdolność jonizacji cząsteczek α , która, jak wiadomo z badań Bragga i innych, jest największa przy końcu zasięgu promieni α (krzywa Bragga).

Rozpatrzenie jednak warunków geometrycznych, w jakich zachodzi tworzenie się halo, przekonywa, że krzywa Bragga nie wystarcza do wyjaśnienia istotnie obserwowanej ich struktury.

Joly wprowadził więc do swej teorii nowy czynnik. Przyjął mianowicie, że, podobnie jak to się dzieje w wypadku zdjęć fotograficznych wielokrotnie przeeksponowanych, mamy tu do czynienia ze zjawiskiem odwracania działania promieni α . Efekt, wywołany w pewnej odległości od źródła promieniowania przez działanie cząsteczki α , może być zneutralizowany przez działanie następnego promienia, przechodzącego w pewnej skutecznej odległości od pobudzonego punktu. Oczywiście bliżej środka promieniującego, gdzie cząstki α przebiegają gęściej, szanse takiego odwrócenia są większe niż w odległościach znacznie większych. Gęstość promieni α maleje odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu odległości od środka promieniującego, natomiast szansa by dwa promienie α , jeden po drugim przebiegły w odległości skutecznej od pewnego punktu, maleje odwrotnie proporcjonalnie do czwartej potęgi odległości. Stąd wynika, że wpływ odwracania ujawnia się silniej w okolicach centralnych, blisko środka, gdzie otrzymujemy zmniejszenie lub zupełne zniesienie zaciemnienia tych obszarów, skupienie zaś zaciemnienia na obwodzie, przy końcu zasięgu promieni α . O ile mamy do czynienia ze rdzeniem halo, wysyłającym parę grup promieni α , o różnym zasięgu, to może się zdarzyć, że niektóre wewnętrzne pierścienie zostają całkowicie „odwrócone”.

Opierając się na dwu zaznaczonych powyżej zasadach, Joly uzyskał zadawalające wyjaśnienie halo pleochroicznego struktury pierścieniowej. O ile mi jednak wiadomo, dotychczas nie uzyskano doświadczalnego stwierdzenia istnienia odwracania w działaniu promieni α . W niniejszym artykule pragnę zdać sprawę z pierwszych wyników doświadczeń przeprowadzonych przezemnie nad tem interesującym zagadnieniem oddziaływania promieni α na materję.

Źródłem promieni α , używanych w moich doświadczeniach, była drobna rurka szklana wypełniona radonem. Rurka posiadała długość około 4 mm, średnicę około 0,4 mm. Ścianki rurki były tak cienkie (rzędu 0,01 mm), że przepuszczały promienie α radonu, oraz znajdującego się z nim w równowadze promieniotwórczej RaA i RaC . W chwili rozpoczęcia pomiarów w rurce znajdowało się około 590 millicurie radonu. Rurka napełniona radonem kładziona była, stale w tym samym położeniu na płytce biotytowej przyklejonej do blaszki mosiężnej, posiadającej w środku okrągły otwór o 1 mm średnicy. Płytkę biotytową przykrywała otwór, rurka zaś z radonem była tak umieszczona, iż kieru-

nek jej nakrywał się z kierunkiem jednej ze średnic otworu. Promienie α , po przeniknięciu przez ścianki rurki, atakowały płytkę biotyту. Gęstość promieni α była oczywiście różną dla różnych punktów biotyту, położonych bliżej lub dalej od rurki z radonem.

W takich warunkach doświadczenia, trudno było sobie zdać sprawę dokładnie z ilości promieni α , przenikających pewną jednostkę powierzchni biotyту. Można było jednak na podstawie teorii rozpadu promieniotwórczego, obliczyć wielkości proporcjonalne do liczby przechodzących promieni, o ile wiadomym był czas w którym odbywało się ostrzeliwanie biotyту promieniami α i o ile rurka we wszystkich okresach ostrzeliwania znajdowała się ściśle w tem samym położeniu.

Jeżeli oznaczymy przez N_{t_1} liczbę atomów radonu, obecnych w czasie t_1 , liczoną od początku doświadczeń, przez N_0 liczbę atomów początkową, teoria rozpadu promieniotwórczego daje znaną zależność

$$N_{t_1} = N_0 e^{-\lambda t_1},$$

gdzie λ jest stałą rozpadu radonu e zasadą logarytmów naturalnych. Podobnie, w czasie t_2 będziemy mieli

$$N_{t_2} = N_0 e^{-\lambda t_2}.$$

W okresie czasu od t_1 do t_2 rozpadło się więc atomów

$$N = N_{t_1} - N_{t_2} = N_0 (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}).$$

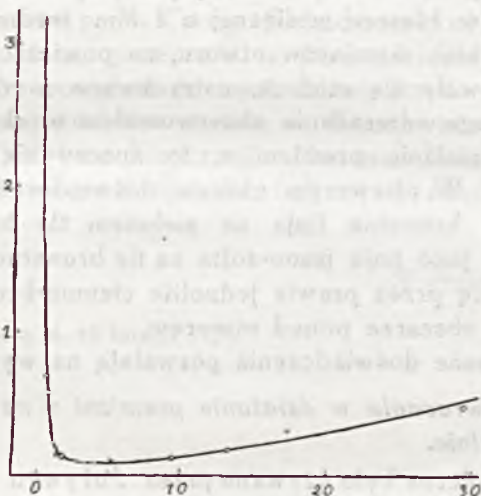
Rozpadowi każdego atomu radonu, w warunkach równowagi promieniotwórczej z jego osadem aktywnym, odpowiada wyrzucenie trzech cząstek α . Wartość N_0 nie jest nam znana; aby otrzymać liczby proporcjonalne do N wystarczy obrać dowolnie wartość N_0 , obliczyć zaś dla każdej ekspozycji $e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}$, gdzie t_1 oznacza chwilę, w której rozpoczęto ekspozycję, t_2 chwilę jej zakończenia.

Ogółem wykonałem 9 ekspozycji z dwoma kawałkami biotyту; liczby, obliczone według powyższej metody, odmierzyłem na osi odciętych wykresu (rys. 1). Po każdej ekspozycji następował pomiar przejrzystości atakowanego promieniami α biotyту; liczby, wyrażające tę ostatnią wielkość, odmierzałem na osi rzędnych. Otrzymałem w ten sposób szereg punktów, który pozwolił wykreślić krzywą, wyrażającą zależność przejrzystości biotyту od liczby promieni α na niego działających.

W celu wymierzenia przejrzystości, blaszka mosiężna z umocowanym na niej biotytem, umieszczona była zapomocą śrubek nad otworem mikrofotometru, składającego się z komórki potasowej, połączonej z elektrometrem kwadrantowym. Klasyczna metoda kwarcu piezoelektrycznego

pozwalala mierzyć prądy wzbudzone w komórce snopem światła, przechodzącego przez badaną płytkę biotytową i otwór w blaszce mosiężnej.

Przed i po pomiarze przejrzystości biotyty mierzyłem zawsze prąd poprawkowy tak. zw. ciemny, który płynie przez komórkę, mimo że nie znajduje się ona pod działaniem światła. Zazwyczaj stosowane środki ostrożności, jak osuszanie atmosfery wokół komórki zapomocą pięciotlenku fosforu, prowadzenie wszystkich połączeń elektrycznych w ochronach uziemionych etc. były zachowane. Źródło światła, lampa elektryczna 50 świecowa, zasilana była stałym prądem akumulatorów. Celem otrzymania wyników w jaknajwyższym stopniu niezależnych od ewentualnych wahań w warunkach pomiarów, jakie mimo wszystkich ostrożności mogłyby jeszcze zachodzić, każdemu pomiarowi przejrzystości badanego bio-



Rys. 1

tytu towarzyszył pomiar przejrzystości innej płytki biotytowej, nieostrzelwanej promieniami α i umocowanej w podobny sposób jak pierwsza. Przejrzystość tej płytki przyjęta została za jednostkę. Przejrzystość płytek biotytowych, ostrzeliwanych promieniami α , wyrażana była każdorazowo w tak określonych jednostkach. Liczby otrzymane zostały odmierzone na osi rzędnych wykresu na rys. 1. Punkty, oznaczone na wykresie krzyżkami, są otrzymane z pomiarów.

Do wyznaczenia przebiegu krzywej przejrzystości jako funkcji liczb promieni α , działających na biotyt, służyły dwie płytki biotytowe o grubości około 0,015 mm. Jedna z nich używana była do długotrwałych ekspozycji, przeważnie w ciągu nocy. Trzy ostatnie punkty krzywej zostały wyznaczone zapomocą tej płytki. Druga, służyła do krótkich np. tylko 10 mi-

nutowych ekspozycji. Pozostałe punkty krzywej, z wyjątkiem pierwszego, są otrzymane przy pomocy tej drugiej płytki. Punkt pierwszy zaś odnosi się do płytek jeszcze zupełnie nieostrzelianych.

Widzimy z wykresu, że wszystkie punkty, mimo iż otrzymane przy pomocy dwóch różnych płytek, określają w sposób zadawalający, ciągły, przebieg jednej i tej samej krzywej. Krzywa początkowo opada gwałtownie, co tłumaczy się wielką ilością promieni α , wchodzących od razu w grę, skutkiem użycia bardzo silnego źródła promieniowania; następnie przebiega pewną przestrzeń prawie równoległą do osi odciętych, przechodzi przez minimum i z chwilą, gdy zjawisko odwracania poczyna odgrywać poważną rolę, krzywa wznosi się ku górze, zachowując ten kierunek aż do końca zbadanego obszaru.

Przebieg krzywej ilustruje zmiany przejrzystości ogólnej, na całym obszarze otworu w blaszce mosiężnej o 1 mm średnicy. Wskutek nie dających się pominąć wymiarów otworu, na powierzchni zakrywającego go biotyту znajdowały się miejsca, ostrzeliane z różnym natężeniem. Zjawisko właściwego odwracania obserwowałem w okolicach najbardziej narażonych na działanie promieni α , to znaczy się bezpośrednio pod rurką z radonem. W pierwszym okresie doświadczeń okolica ta przedstawiała się jako brunatna linja na zielonem tle biotyту naturalnego, w końcowym zaś, jako linja jasno-żółta na tle brunatnem. Okres pośredni charakteryzował się przez prawie jednolite ciemno-brunatne zabarwienie biotyту na całym obszarze ponad otworem.

Powyżej opisane doświadczenia pozwalają na wyciągnięcie wniosku:

Zjawisko odwracania w działaniu promieni α na biotyт jest stwierdzone doświadczalnie.

Halo pleochroiczne było używane przez Jolyego i Rutherforda¹⁾ do wyznaczenia wieku minerałów zapomocą porównania zaciemnienia halo naturalnego, znajduwanego w minerałach, z zaciemnieniem halo sztucznego, wywołanego przez działanie znanej liczby promieni α na mikę. W związku z tą kwestją można wyciągnąć z naszych doświadczeń wniosek drugi:

Określenie wieku minerałów zapomocą halo pleochroicznego może prowadzić do liczb błędnych, ponieważ tym samym rzędnym krzywej przejrzystości mogą odpowiadać dwie, lub nawet więcej odciętych, wyrażających działanie promieni α .

Zanim wybrałem do moich doświadczeń biotyт, robiłem wstępne próby celem przekonania się, jakie gatunki miki są najodpowiedniejsze. Rozporządzałem trzema gatunkami miki: muskowitem, flogolitem, oraz bio-

¹⁾ J. Joly i E. Rutherford, Phil. Mag. 25, 644, 1913.

tytem. Różnice w działaniu promieni α na te trzy rodzaje miki były znaczne.

Wszystkie trzy rodzaje poddane zostały jednakowej silnej ekspozycji: muskowitz nieokazał żadnej widocznej zmiany, flogofit, słabo dostrzegalną, natomiast biotyt silnie zbrunatniał. Badane gatunki miki znacznie różnią się zawartością związków tlenowych żelaza. Muskowitz nie posiada ich wcale, flogofit 2,3%, biotyt zaś aż 19,86%. Jest rzeczą prawdopodobną, że odmienne zachowanie się wobec promieni α wynika z różnic w zawartości związków żelaza i że głównie te związki ulegają zmianom pod wpływem działania promieni α .

Rostrzygnięcie tej kwestji może jednak nastąpić dopiero po bliższym zbadaniu.

Praca niniejsza wykonana została w Instytucie Radowym w Paryżu. Kierownicze Instytutu p. M. Curie-Skłodowskiej pragnę wyrazić tu głęboką wdzięczność za uprzejmość, z jaką udzieliła mi znacznej ilości radonu, której potrzebowałem do moich doświadczeń.

Część aparatury zrobiona została w Warszawie staraniem Wydziału Badań Ścisłych Instytutu Fizycznego Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, którego kierownikowi prof. Cz. Białobrzeskiemu składam gorące podziękowanie.

Warszawa, luty 1928

Rękopis otrzymany d. 13 lutego 1928.

Jan Weysenhoff.

Komentarze do teorii względności. I.

Bemerkungen über Relativitätstheorie. I.

Zusammenfassung.

I. 1 — 2. Es gibt zwei Wege, auf welchen man hoffen darf, eine bessere Verständigung zwischen Physikern, Mathematikern und Philosophen, die sich mit der Einsteinschen Relativitätstheorie befassen, zu erzielen, und zwar: entweder die *Axiomatisierung* der Grundlagen der Physik oder eine möglichst *anschauliche Bearbeitung* der ganzen Theorie bis auf alle Einzelheiten. Der zweite Weg soll in der vorliegenden Abhandlung besprochen werden. 3. Das Wort „physikalisch“ wird in zwei fast entgegengesetzten Sinnen gebraucht: einmal bedeutet es „physikalisch-anschaulich“, also fast dasselbe wie „relativ“, das andere mal „physikalisch-absolut“. 4. Der Name Relativitätstheorie für die Einsteinsche Lehre gibt vielfach Anlass zu Missverständnissen. 5—6. In Anbetracht der neueren Entwicklung der Quantentheorie erscheint es heute als fast sichergestellt, dass die Relativitätstheorie in ihrer heutiger Gestalt nur für makroskopische Erscheinungen Gültigkeit bewahren wird. Ihre Gesetze werden, aller Wahrscheinlichkeit nach, in bezug auf die neu zu entdeckenden Mikrogeseetze, die im Innern der Atome walten, eine ähnliche Rolle spielen, wie die Maxwell'sche Elektrodynamik in bezug auf die Lorentz'sche Elektronentheorie. 7. In Anbetracht dieses Sachverhaltes erscheint eine noch grössere Vorsicht in der Ziehung von philosophischen Schlüssen aus der physikalischen Relativitätstheorie als geboten. 8 — 10. Diskussion der relativen Vor- und Nachteile der abstrakten und der anschaulichen Darstellungsmethoden der Physik.

II. 11 — 12. Skizzenhafte Veranschaulichung der „Hilbert'schen Raum-Zeit-Koordinaten“ mittels einer „Bezugsmolluske“ („*Bezugsmaterie*“) mit eingebetten „*Chronoskopen*“. Die so definierten Koordinaten unterscheiden sich dadurch von den allgemeinsten Einsteinschen Raum-Zeit-Koordinaten, dass sie in Raumkoordinaten und Zeitkoordinate zerfallen und zwar derart, dass in jedem „Raumpunkte“ ein „materieller

Punkt" ruhen kann. 13. Es werden verschiedene Annahmen und Vereinfachungen besprochen, die stillschweigend in der Skizze der N.Nr. 11—12 eingeführt wurden. Identifizierungsmöglichkeit der einzelnen Punkte der Bezugsmaterie, die als „Grundbegriffe" erscheinen. 14. Man kann einen besseren Anschluss an die unmittelbare Erfahrung erzielen durch Annahme der zwei folgenden Grundbegriffe: Begriff des „materiellen Körpers" (vom phänomenologischen Standpunkte aus) und Begriff der Relation: „ein Körper bildet einen Teil eines anderen". Mittels dieser beiden Grundbegriffe kann man dann den Punktbegriff durch „extensive Abstraktion" aufbauen. 15 — 18. Diskussion des Begriffs der „stetigen und differenzierbaren Zuordnung" der Raum-Koordinaten und der Raumpunkte, sowie der Raum-Zeit-Koordinaten und der Punktereignisse. 19. Es wird die Vereinfachung der anschaulichen Darstellung der Koordinatentransformation besprochen, die durch die Annahme der Durchdringlichkeit der Materie erzielt werden kann.

III. 20. Exkurs über einen abweichenden Ausgangspunkt; der *Schwarm materieller Punkte* und die „Lichtgeometrie" Reichenbachs. 21. Das Problem des Vakuums als Grenzfall einer immer dünneren Materie. 22. Anschauliche Bedeutung der Raum-Zeit-Koordinaten in einer Höhlung der Bezugsmaterie als Problem. 23. *Chronoskop* als Mechanismus zum Anzeigen der Zeitfolge im Gegensatz zu *Chronometer*, das zum „Messen" von Zeitintervallen bestimmt ist. 24. „Differentielle Regularität" der Chronoskopeinstellungen, welche die Darstellung der Bewegung irgendwie bewegter materieller Punkte (oder Lichtsignale) durch stetige differenzierbare Funktionen bedingt.

Eingegangen am 6 Juni 1928.

I.

1. W dyskusjach, wywołanych przez nowe teorie fizyczne Einsteina, które niedawno jeszcze roznamiętniały wielu fizyków, matematyków i filozofów, roi się od nieporozumień. Co gorsza, nieporozumienia te występują nie tylko pomiędzy zwolennikami i przeciwnikami teorii względności, ale w szczególach przynajmniej nawet pomiędzy najbardziej uznanymi powagami w tej dziedzinie.

Istnieją dwie główne drogi zaradzenia złu. Jedna to aksjomatyzacja podstaw fizyki¹⁾. Historia fizyki nie wykazuje jednak dotychczas

¹⁾ Zob. np. B. Reichenbach: „Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre", Braunschweig, 1924; C. Caratheodory, Sitz. Ber. d. Preuss. Ak. 72, 1924.

żadnego przypadku, w którymby metoda aksjomatyczna przyczyniła się wydatnie do rozwoju jakiegokolwiek działu fizyki. Pochodzi to zapewne stąd, że dotychczasowe próby aksjomatyzacji fizyki — dzieła zazwyczaj matematyków — były zbyt niewolniczo kopjowane na aksjomatyzacjach matematycznych¹⁾. Nie będziemy się tu zagłębiali w tę kwestję.

2. Drugi sposób, to możliwie konkretne, naoczne²⁾ ujęcie podstaw fizyki, aż do najdrobniejszych szczegółów, to podanie „doświadczeń idealnych”, służących do pomiaru każdej nowowprowadzanej wielkości. Praca niniejsza ma być przyczynkiem do osiągnięcia tego celu. Charakter jej jest zatem raczej analityczny (i fragmentaryczny) niż syntetyczny, ale ponieważ każda gruntowna synteza wymaga uprzednio szczegółowej analizy, więc uwagi poniższe mogą również być uważane za przygotowanie do syntetycznego ujęcia całokształtu podstaw fizyki w duchu teorii względności, t. j. do aksjomatyzacji teorii względności, odpowiadającej, lepiej od dotychczasowych, wymaganiom fizyków.

3. Znaczenie wyrazu „naoczny” jest bardzo zbliżone do jednego ze znaczeń, w jakim bywa używane słowo „fizyczny”, ale ponieważ drugie znaczenie, również często nadawane przymiotnikowi „fizyczny”, jest nieledwo że przeciwieństwem pierwszego, więc dla uniknięcia nieporozumień nie od rzeczy będzie zwrócić tu wyraźnie uwagę na tę dwuznaczność.

„Fizyczny (w pierwszym znaczeniu)” znaczy mierzalny³⁾, dany bezpośrednio przez doświadczenie, a przeto łatwo wyobrażalny dla fizyka doświadczalnego, przejrzysty dla „intuicji fizycznej” — słowem prawie to-

Por. też A. W. Whitehead: „An Enquiry concerning the Principles of Natural Knowledge”, Cambridge, 1919; A. A. Robb: „A Theory of Time and Space”, Cambridge, 1914.

¹⁾ Aksjomatyzacja fizyki na wzór i podobieństwo matematyki musi zawieść już chociażby dlatego, że w fizyce — nietylko w jej rozwoju historycznym, ale przy stosowaniu jej do jakichkolwiek konkretnych przypadków — dalsze nabywane wiadomości wpływają uzupełniająco i korektywnie na poprzednie. „Die Physik ist ein Begriffssystem mit rückläufiger Befestigung”, jak się jędrnie wyraził B. Volkmann w „Erkenntnistheoretische Grundzüge der Naturwissenschaften” (Leipzig 1910).

²⁾ Używam słowa *naocznie* (lepiej chyba niż *poglądowo*) w znaczeniu niemieckiego *anschaulich* — podobnie jak prof. Twardowski w odczycie „O istocie pojęć” (Wyd. Pol. Tow. Filozof. we Lwowie, 1924). Nie należy jednak o tem zapominać, że słowo *anschaulich* ma w fizyce swoiste znaczenie (Niemcy mówią też *physikalisch-anschaulich*), nieco odmienne niż w logice i filozofji. H. F. Biggs („Wave Mechanics”, Oxford Univ. Press, 1927) skarży się na to, że język angielski nie posiada również stosownego odpowiednika na niemieckie *anschaulich*, krytykuje zwykle używane w tym celu słowo *intuitive* i proponuje *picturesque*.

³⁾ Zob. np. E. Madelung: „Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers” 2 Aufl., Berlin, 1925, p. 234.

samo co „naoczny”. Ponieważ zaś wszelkie pomiary fizyczne dostarczają nam bezpośrednio tylko danych, odnoszących się do określonego układu odniesienia, przeto „fizyczny” w tem znaczeniu („fizycznie-naoczny”) implikuje „zależny od układu odniesienia” t. j. w z g l ę d n y.

„Fizyczny (w drugim znaczeniu)” bywa często używany przez relatywistów (matematyków) w takich zdaniach jak „tylko to może mieć znaczenie fizyczne, co nie zależy od układu współrzędnych” i t. p. Dostrzegamy tu zupełną analogję do „znaczenia geometrycznego” w geometrii, traktowanej w sposób analityczny. W tem znaczeniu „fizyczny”, „f i z y c z n i e - b e z w z g l ę d n y” znaczy niemal to samo co „niezależny od układu odniesienia”, t. j. b e z w z g l ę d n y¹⁾.

Poprzestaniemy tu na zaznaczeniu tej dwuznaczności; dokładna analiza wykazałaby bez wątpienia jeszcze wiele odcieni, w jakich wyraz „fizyczny” bywa używany²⁾.

4. Nazwa „teorii względności” została bardzo niefortunnie dobrana i przyczyniła się znakomicie do mieszania teorii Einsteina ze starą jak świat filozoficzną teorią względności, do zapominania o tem, że teoria Einsteina jest czysto fizyczną teorią pola grawitacyjnego, podobnie jak np. teoria Maxwella jest teorią pola elektromagnetycznego. W fizyce wszystkie wielkości (i wiele pojęć) rozpadają się i rozpadają się od dawien dawna na dwie klasy: wielkości względne i bezwzględne, t. j. zależne lub niezależne od doboru współrzędnych odniesienia. Do pierwszych należy np. prędkość, energja, wektor elektryczny i t. d. Teorie Einsteina przeniosły tylko niektóre wielkości z drugiej klasy do pierwszej (np. pojęcie jednoczesności w różnych punktach), wprowadzając za to nowe wielkości bezwzględne (np. „przedział” dwu „zjawisk punktowych”). Możliwy nawet powiedzieć, że zasługa Einsteina polega właśnie na wskazaniu drogi do wynajdywania wielkości fizycznych bezwzględnych. Jak mało ma to wszystko wspólnego z filozoficzną teorią względności, z etyką (!), z takimi twierdzeniami, jak np., że „wszystko jest względne”, które się w każdym razie do fizyki nie stosują!³⁾

Nie można również twierdzić, żeby nazwa „teoria względności” była skrótem na „teoria fizyczna, opierająca się na zasadzie względności”, gdyż zasada ta, w nieco tylko odmiennej formie, występowała już w mechanice Newtona.

¹⁾ W tem znaczeniu wielkości takie jak prędkość, energja i t. p., jako zależne od układu odniesienia, nie miałyby fizycznego znaczenia.

²⁾ Wystarczy np. przeczytać uważnie § 3 najgruntowniejszego, z punktu widzenia fizyka, podręcznika teorii względności (opartego niestety na przestarzałej formie czterowymiarowego rachunku wektorowego): M. v. L a u e: „Die Relativitätstheorie”, II Band, Braunschweig, 1921.

³⁾ Chyba do całokształtu poznania fizycznego.

Pomimo to nazwa teorii względności na oznaczenie całokształtu nowych teorii pomiarów czasoprzestrzennych i pól grawitacyjnych, nowej kinematyki, mechaniki, optyki i elektromagnetyki tak się już ogólnie przyjęła, że ograniczamy się tutaj do powyższego ostrzeżenia i będziemy się nią nadal posługiwali.

5. Założymy w dalszym ciągu, że czytelnikom teoria względności, w jednym z jej obecnych sposobów przedstawienia, nie jest już obcą i będziemy się przeto mogli ograniczyć do omawiania tych tylko szczegółów, które nam będą w dalszym ciągu potrzebne do uwypuklenia naocznego znaczenia używanych symbolów matematycznych.

Dla uproszczenia zignorujemy wogóle istnienie pól elektromagnetycznych, t. j. zajmiemy się tylko nową mechaniką (przeważnie tylko nową kinematyką) i nową optyką. Założenie, że w obszarach poddanych badaniu nie działają żadne siły natury elektrycznej ani magnetycznej, chociaż rozchodzą się w nich fale świetlne, może się zrazu wydawać niedopuszczalnem, gdyż wiemy, że fale świetlne są szczególnym przypadkiem fal elektromagnetycznych. Jednakże makroskopowo zjawiska elektromagnetyczne i świetlne są naogół zupełnie odrębne, a dzisiaj możemy już z całą pewnością twierdzić, że *teoria względności*—w jej obecnej postaci — jest teorią, stosującą się tylko do zjawisk makroskopowych.

Już wkrótce po ostatecznem sformułowaniu ogólnej teorii względności przez Einsteina w roku 1916 zaczęło się wśród relatywistów rozpowszechniać przekonanie, że nowa teoria nie dostarczy nam klucza zagadki materji albo lepiej zagadki elektryczności. Dlaczego elektryczność ma budowę ziarnistą? Dlaczego wszystkie elektrony mają dokładnie równe ładunki? Czem się tłumaczy różnica pomiędzy zachowaniem się elektryczności dodatniej i ujemnej? Skąd się bierze liczba niemianowana 1844, wyrażająca stosunek masy protonu i elektronu? Oto pytania, wobec których — według H. Weyla¹⁾ — „fizyka pól” zostanie stale bezsilna. Weyl dopatruje się związku pomiędzy różnicą w zachowaniu się obu rodzajów elektryczności, a wyróżnionym kierunkiem przebiegu czasu: przeszłość → przyszłość, który nie jest — i według Weyla nie może być — uwzględniony w „fizyce pól”.

Po innych drogach, poprzez teorię budowy atomów i teorię kwantów, zbliżali się jednocześnie fizycy do tegoż zagadnienia budowy elektryczności. Z biegiem czasu, po chwilowych sukcesach teorii Bohra, stawało się rzeczą coraz to jaśniejszą, że w rozważaniach naszych o wnętrzu atomów popełniana jest jakiś błąd zasadniczy. Zaczęto wątpić o stosowaniu się tam zasady przyczynowości, o możliwości wyrażenia rządzących tam

¹⁾ H. Weyl, „Raum-Zeit-Materie”, 4-te wydanie, Berlin, 1921, p. 283; (RZM).

praw przy pomocy schematu czasoprzestrzennego, skonstruowanego na podstawie doświadczeń i obserwacji makroskopowych. Od tej chwili wysiłki teoretyków kwantowych zaczynają zlewać się w jedno koryto z dążeniami relatywistów. Występuje to najwyraźniej w ostatniej fazie rozwoju teorii kwantowych. Mechanika falowa L. de Broglie'a¹⁾ i Schrödingera, „interferencja materji” Einsteina, „mechanika kwantowa” Heisenberga i Diraca, interpretacja Borna mechaniki falowej jako teorii statystycznej, pięciowymiarowa forma mechaniki falowej, podana przez O. Kleina, są to wszystko wiele obiecujące próby rozwiązania trapiących współczesną fizykę zagadek, które rozszkodzą ramy obecnej teorii względności.

Nie ulega więc już dzisiaj chyba wątpliwości, że świat atomów rządzi się zasadniczo odmiennymi prawami od tych, które znamy bezpośrednio z doświadczenia. Pomiedzy teorią pola grawitacyjnego a temi nowymi prawami, które lada chwila spodziewamy się odkryć, zachodzi podobny stosunek jak pomiedzy Maxwella teorią pola elektromagnetycznego, a teorią elektronów Lorentza. Tylko że zadanie Lorentza było o tyle prostsze od zadania, które czeka fizyków współczesnych, że wielkości mikroskopowe, których średnie stosują się do praw Maxwella, są szczególnym przypadkiem wielkości makroskopowych, podczas gdy wszystko przemawia dziś za tem, że prawa mikroskopowe, stosujące się do obszarów wewnątrzatomowych²⁾, są zasadniczo odmienne od wszystkich znanych nam dotychczas praw fizyki.

6. Powyższe uwagi nie osłabiają w niczem stanowiska teorii względności jako teorii makroskopowego pola grawitacyjnego, jako formy czasoprzestrzennej, w której odbywają się wszystkie nasze doświadczenia i obserwacje laboratoryjne i astronomiczne. Ta część teorii względności jest według wszelkiego prawdopodobieństwa, już w obecnej swojej formie, stałym dorobkiem nauki.

Zauważmy jeszcze, że makroskopowe pola elektromagnetyczne, któ-

¹⁾ L. de Broglie wychodzi w swych rozważaniach z koncepcyj relatywistycznych; ale jego „fale faz”, które rozchodzą się z prędkościami większymi od prędkości światła, chociaż nie stoją w rażącej sprzeczności z teorią względności, gdyż nie mogą przenosić żadnych „sygnałów”, to jednak wymagają niezaprzeczenie zupełnie nowego ugruntowania i uzasadnienia podstaw teorii kontinuum czasoprzestrzennego.

²⁾ Postępuję się ogólnikowo wyrażeniem „obszary wewnątrzatomowe”, gdyż trudno dzisiaj ustalić bliżej granicę stosowalności praw makroskopowych. Można przewidywać, że wejdą tu w rachubę nie tylko pewne twory przestrzenne (długość fali de Broglie'a, krzywizna toru elektronu...), ale i czasowe (prędkość fali de Broglie'a, krzywizna czterowymiarowego toru...). W pewnym znaczeniu zatem obecne prawa fizyki będą grały wobec tych nowych, jeszcze niepoznanych, podobną rolę, jak prawa prądów niemal statecznych w elektrodynamice.

re dla uproszczenia zaniedbujemy w dalszych rozważaniach, dają się z łatwością uwzględnić w ten sam sposób jak siły elektromagnetyczne w mechanice klasycznej. W inny sposób starali się zagadnienie to rozwiązać Weył, Eddington, Kaluza, Einstein¹⁾ i inni; dążyli oni do zespolenia teorii pól grawitacyjnych i elektromagnetycznych w jedną nierozzerwalną całość, do przedstawienia wszystkich zjawisk grawitacyjnych i elektromagnetycznych, jako działania jednego pola grawielektromagnetycznego. Wobec ostatnich wyników teorii kwantowych, o których była dopiero co mowa, próby te należy uważać za przedwczesne; kto wie jednak, czy nie ułatwią one w pewnej mierze odgadnięcia tajemnicy kwantów.

7. Uznanie teorii względności za teorię makroskopową zniewala nas do szczególnej ostrożności w wyciąganiu z tej teorii wniosków filozoficznych. „Filozofowie są niecierpliwi; jako przyrodnicy nie możemy się dziś oprzeć wrażeniu, że dopiero wtedy da się znowu coś rozsądnego powiedzieć o przyczynowości, prawie i statystyce, gdy zagadka kwantów zostanie rozwiązana” pisze Weył w swej monografii o filozofii matematyki i nauk przyrodniczych²⁾. To samo da się powiedzieć o całej teorii względności, a w szczególności o dociekaniach nad filozoficznym znaczeniem jej podstaw. Trzeba poczekać na wyjaśnienie sytuacji w fizyce kwantowej, a tymczasem zająć się opracowywaniem szczegółów, wyciąganiem wniosków fizycznych z nowej teorii, poszukiwaniem dróg do doświadczalnego sprawdzenia ogólnej teorii względności, badaniem różnych nowych możliwości otwartych przez teorię względności w przypadkach, odbiegających znacznie od fizyki klasycznej i t. p. Ale przede wszystkim należy tak opracować i uprościć formę przedstawienia tej teorii, aby stała się jasną i dostępną dla wszystkich fizyków.

8. Zbadajmy teraz pewien zarzut, któryby można z pewną dozą słuszności postawić programowi, naszkicowanemu w ust. 2 („metoda nacoczna”). Epistemologowie doszli już dawno do przekonania, że „prawda w naukach przyrodniczych jest systemem, który może być sprawdzony tylko jako całość”³⁾. Tę zależność wszystkich praw fizycznych od siebie i konieczność zakładania ważności nieledwo wszystkich z nich przy do-

¹⁾ H. Weył, RZM.; A. S. Eddington: „Relativitätstheorie in mathematischen Behandlung” Berlin, 1925, pp. 317—358; Kaluza, Sitz. d. Berl. Akad., 966, 1921; A. Einstein, ibid. 32. 1923.

²⁾ H. Weył „Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaft”, München, 1927; (PhMN).

³⁾ Zob. H. Weył, PhMN., ust. 19—21.

świadczalnem sprawdzaniu jakiegokolwiek omawia np. szczegółowo N. Campbell z punktu widzenia fizyka doświadczalnego¹⁾.

Ponieważ więc, ściśle biorąc, nie można zmierzyć żadnej wielkości fizycznej bez znajomości całokształtu praw fizyki, przeto możnaby sądzić, że podawanie w związku z definicją każdej wielkości fizycznej doświadczeń idealnych, służących do jej pomiaru, jest zasadniczo błędne i że jedyną poprawną formą przedstawienia fizyki jest rozwinięcie najprzód całej teorii w formie oderwanej, matematycznej i określenie dopiero na zakończenie odpowiedniości pomiędzy symbolami matematycznymi, a zjawiskami rzeczywistymi („metoda abstrakcyjna”).

Niestety podanie dokładnych przepisów, w jaki sposób należy wprowadzone symbole matematyczne przyporządkować danym zaczerpniętym z doświadczenia, bez pozostawiania pola działania dla intuicji, jest niezmiernie trudne, jeżeli nie wręcz niemożliwe. W każdym razie zadanie to nie zostało dotychczas nigdy szczęśliwie rozwiązane.

Matematycy zadawali się często ogólnikowym oświadczeniem o zgodności następstw teorii z wynikami doświadczeń. Ponieważ część matematyczna da się wówczas przeprowadzić z całą ścisłością, wymaganą dziś w matematyce, więc osiąga się w ten sposób pozory ścisłości²⁾, które są często bardziej niebezpieczne od wyraźnego przyznania się do pewnych, koniecznych w dzisiejszym stanie nauki, a nieszkodliwych nieścisłości, t. j. do powierzenia intuicji fizycznej tego, czego rozum nie może—lub w danej chwili nie chce—rozwiązać. Fizyk odczuwa przytem słusznie jakby pewien nadmiar pedanterji w kwestjach czysto matematycznych na niekorzyść treści fizycznej zagadnienia, jakby pewną nieproporcjonalność pomiędzy dokładnością analizy matematycznej i fizycznej.

9. Stanowisko nasze w wyżej poruszonej sprawie mogłoby ulec zmianie, gdyby można było marzyć o osiągnięciu ścisłości bezwzględnej. Ale cel ten jest nieosiągalny nawet w matematyce, a cóż dopiero w fizyce, która nie jest tylko tworem naszych myśli, ale zajmuje się nieskończone zawilami zjawiskami świata zewnętrznego: zjawiska te możemy ująć w symbole matematyczne tylko w sposób przybliżony i tylko przy

¹⁾ N. Campbell: „Physics The Elements”, Cambridge, 1920; zob. też P. Volkmann, l. c.

²⁾ Zob. F. Enriques: „Probleme der Wissenschaft”, tom II, rozdz. V, § 11. Dla fizyka ścisłość jest czemś więcej niż tylko ścisłością teorii matematycznej. Ścisłość fizyczna wymaga, żeby teoria opierała się na możliwie jak największej liczbie w jak najróżnorodniejszy sposób stwierdzonych faktów i żeby wszystkie prawa były poparte wyliczeniem danych doświadczalnych, z których możnaby było wnioskować o stopniu przybliżenia, z jakim prawa te wolno uważać za spełnione.

pomocy niezliczonej liczby trudnych do sprecyzowania założeń ogólnych i uproszczeń („zasad badania”).

Ktoby miał jeszcze pewne wątpliwości co do tego ostatniego punktu, ten niech zastanowi się nad następującymi chociażby faktami z metodologii fizyki.

1) Interpretacja każdego doświadczenia opiera się na tak wielkiej liczbie nie wymienianych zazwyczaj i często nawpół uświadomionych założeń, iż próżnym byłby trud wyliczenia ich wszystkich. Można conajwyżej podać ogólne wytyczne, według których zwykliśmy się kierować w poszczególnych przypadkach. Kwestją tą zajmuje się np. E. Mach w „Erkenntnis und Irrtum“¹⁾.

2) Każdy „fakt naukowy“ jest już abstrakcją z całego szeregu faktów w znaczeniu pierwotnym, wysnutą na podstawie licznych obserwacji i doświadczeń.

3) Każda niemal „wielkość fizyczna“ bywa używana w znaczeniu pierwotnym, które opiera się na stosowalności pewnych szczególnych praw przyrody (np. opór elektryczny na prawie Ohma) i w znaczeniu wtórnym, w dziedzinach, w których te prawa przestają być ważne (np. opór elektryczny rurki próżniowej)²⁾.

4) Każdą wielkość fizyczną możemy zmierzyć bezpośrednio tylko z pewnym nieuniknionym błędem, pomimo to przypisujemy jej ściśle określoną (choćby dokładnie nieznaną) wartość. Wartość tę możemy często obliczyć ze znacznie większym stopniem przybliżenia na drodze pośredniej, opierającej się na całym szeregu „oczywistych“, chociaż zazwyczaj explicite nie wymienianych założeń, np. okres wahadła z pomiarem czasu trwania tysiąca drgań.

Przykłady powyższe są chyba wystarczającym dowodem niezmiernej komplikacji przedmiotu fizyki i niemożności wyrzeczenia się usług intuicji nie tylko przy pracy twórczej fizyka teoretyka, ale i przy interpretacji jakiegokolwiek teorii fizycznej oraz stosowaniu jej do konkretnych przypadków.

10. Intuicja fizyczna gra zatem z konieczności rolę zarówno w „abstrakcyjnej“ jak i w „naocznej“ formie przedstawienia fizyki. Tylko że zadanie jej w drugim przypadku jest znacznie ułatwione; jest ono niejako rozbite na poszczególne etapy i, co ważniejsze, na każdym z nich występuje w postaci zbliżonej do tej, z jaką fizyk doświadczałny ma stale do czynienia przy interpretowaniu wykonywanych przez siebie doświadczeń. Stąd ważność „doświadczeń idealnych“ do określania wiel-

¹⁾ E. Mach: „Erkenntnis und Irrtum“, 4 wyd., Leipzig, 1920. Rozdział dwunasty o doświadczeniu fizycznym i jego „motywach kierowniczych”.

²⁾ Zob. N. R. Campbell, l. c.

kości fizycznych, chociażby, jak w wielu przypadkach, doświadczenia te były zgoła niewykonalne. W metodzie „abstrakcyjnej” natomiast powierza się intuicji nieporównanie cięższe zadanie globalnego zdania sprawy z odpowiedniości pomiędzy teorią a doświadczeniem, zazwyczaj nawet bez bliższej analizy szczegółów tej odpowiedniości.

Jako dalsze ujemne strony „metody abstrakcyjnej” możnaby przytoczyć jej małą wartość pedagogiczną i zupełną rozbieżność z historycznym rozwojem nauki, co powiększa znacznie ryzyko popełnienia ukrytych błędów w rozumowaniu.

Pomimo zatem zasadniczego względu, przemawiającego na korzyść „metody abstrakcyjnej” (sprawdzalność wszystkich praw fizycznych tylko en bloc) nie ulega chyba wątpliwości, że „metoda naoczna” nie straci nigdy swego znaczenia dla fizyki. Dopiero po szczegółowym opracowaniu pewnego działu fizyki przy pomocy „metody naocznej” można — i należy — rzucić okiem wstecz na całokształt nabytych wiadomości i zastanowić się nad możliwością sformułowania teorii w myśl wymogów „metody abstrakcyjnej” („metoda mieszana”). Intuicja fizyczna, przygotowana stopniowo i rozwinięta na uproszczonych zagadnieniach pierwszej części, będzie przytem stała na straży, byśmy nie wpadli w błędne koło.

II.

11. Przedewszystkiem musimy sobie teraz wytworzyć możliwie naoczny obraz współrzędnych czasoprzestrzennych. W najogólniejszy sposób dadzą się one określić jako ciągi czterech liczb, przyporządkowane jednojednoznacznie „zjawiskom punktowym¹⁾” (z zachowaniem pewnych „warunków regularności”). Ale dla naszych celów określenie to jest zbyt abstrakcyjne. Dlatego też za punkt wyjścia obierzemy inne współrzędne, trochę tylko mniej ogólne, które nazwiemy współrzędnymi Hilberta²⁾. Od współrzędnych Hilberta łatwo przejść z powrotem do najogólniejszych współrzędnych Einsteina, lecz przez to zatracą się zupełnie ich naoczne znaczenie.

12. Uzmysłowimy sobie najprzód w kilku słowach naoczne znaczenie współrzędnych Hilberta, które oznaczymy przez x^α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$), a potem dopiero przejdziemy do szczegółów.

¹⁾ A. Einstein: „Die Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie”, Ann. d. Phys. 49. 1916, § 3.

²⁾ Wyróżniają się one spośród najogólniejszych współrzędnych czasoprzestrzennych przez spełnianie pewnych warunków, na które pierwszy D. Hilbert zwrócił uwagę (Göttinger Nachr. 1917, Math. Phys. Kl., p. 53). Współrzędne te nazywa Hilbert „współrzędnymi czasoprzestrzennymi właściwymi” (*eigentliche Raum-Zeit-Koordinaten*).

Cztery współrzędne x^a rozpadają się na dwie grupy: 1) trzy współrzędne przestrzenne, np. x^1, x^2, x^3 ; 2) jedna współrzędna czasowa x^4 ¹⁾.

To rozpadanie się jest właśnie cechą, wyróżniającą współrzędne Hilberta spośród wszystkich współrzędnych Einsteina.

Przypuśćmy zrazu, że cały obszar poddany badaniu jest przez cały czas trwania tegoż całkowicie wypełniony materją — wyrażamy to krótko mówiąc, że cały uważany „obszar czasoprzestrzeni“ jest całkowicie wypełniony materją. Współrzędne x^1, x^2, x^3 są to ogólne współrzędne krzywolinjowe przyporządkowane w sposób ciągły i różniczkowalny poszczególnym punktom „materji odniesienia“ („*Bezugsnulluske*“, jak mówi Einstein).

W każdym punkcie materji odniesienia; które nazywamy też „punktami przestrzeni“, umiemy odróżniać chwile późniejsze od wcześniejszych i to w taki sposób, że wszystkie chwile w jednym punkcie możemy jednojednoznacznie ciągle przyporządkować wartościom jednego parametru x^4 , który nazywamy właśnie „współrzędną czasową“ w danym punkcie (t. j. dla danych x^1, x^2, x^3). *Posługujemy się tylko takimi przyporządkowaniami, w których większym x^4 odpowiadają późniejsze chwile.*

Słowem, układ odniesienia jest to materja odniesienia z ułożonym w niej układem współrzędnych krzywolinjowych x^1, x^2, x^3 wraz z zanurzonemi w niej (i pozostającemi względem niej w spoczynku) chronoskopami, wskazującemi współrzędną czasową x^4 .

13. Przystąpimy teraz do omówienia całego szeregu założeń i uproszczeń, zawartych w powyższym szkicu.

Jako „pojęcie podstawowe“²⁾ przyjęliśmy powyżej materję (ciało materialne z fenomenologicznego punktu widzenia) i założyliśmy, że *umiemy identyfikować poszczególne jej punkty*. Na zasadniczą ważność tego założenia — w trochę innym związku — zwraca kilkakrotnie uwagę

1) Dla uniknięcia nieporozumień lepiejby może było unikać wogóle słowa „czas“ na oznaczenie „współrzędnej czasowej“, chociaż w niektórych często używanych sposobach wyrażania się byłoby to bardzo niewygodne.

2) Pojęcia, które nazywam „podstawowemi pojęciami“ fizyki, różnią się zasadniczo od „pojęć pierwotnych“ matematyki. Nie tutaj miejsce na zgłębianie tej kwestji, która należy do metodologii fizyki. Wystarczy chyba dla osiągnięcia porozumienia zaznaczyć, że charakterystycznymi cechami pojęć podstawowych fizyki jest to, że są — w danej systematyzacji fizyki — nie analizowane (nie określane) i że są zrozumiałe dla każdego fizyka doświadczalnego. Nie są więc one zupełnie dowolne: gdy powstaną uzasadnione wątpliwości, co do naoczego znaczenia jakiegoś pojęcia podstawowego (np. jednoczesności w dwu odległych od siebie punktach), wówczas nie można się niem dalej posługiwać: trzeba wprowadzić nowe pojęcia podstawowe i opierając się na nich określić znaczenie pojęcia wątpliwego. Nie można więc uważać pojęć podstawowych fizyki za symbole pozbawione treści, którym dopiero aksjomaty (prawa podstawowe fizyki) tę treść nadają, jak to ma miejsce z pojęciami pierwotnemi matematyki.

H. Weyl¹⁾. Podobnie „możliwość śledzenia określonej” cząstki płynu” podczas ruchu płynu jest, jak wiadomo, jednym z podstawowych założeń hydrodynamiki.

14. W powyższym ujęciu zagadnienia pojęcie „punktu ciała materjalnego” gra niejako również rolę pojęcia podstawowego — dalej nie analizowanego. Nie jest to bynajmniej konieczne. Otrzymujemy lepszy kontakt z doświadczeniem bezpośrednim i ułatwiamy ścisłą analizę niektórych stosunków pomiędzy punktami²⁾ przez przyjęcie za pojęcia podstawowe: pojęcia „ciała materjalnego” (przez co mamy rozumieć też każdą część takiego ciała) i pojęcia stosunku „jedno ciało jest częścią drugiego”. W takim ujęciu rzeczy „punkt ciała materjalnego” staje się pojęciem złożonym, otrzymanem — jak wyraża się Whitehead — przez „ekstensywną abstrakcję”³⁾.

Ale dla zrozumienia teorii względności wystarczy zazwyczaj przyjąć „punkt ciała materjalnego” za pojęcie podstawowe, gdyż nie zachodzi chyba obawa nieporozumień (przynajmniej w fizyce fenomenologicznej, makroskopowej — por. ust. 5).

15. W ust. 12 była mowa o ciąglem i różniczkowalnym przyporządkowaniu współrzędnych x^1, x^2, x^3 poszczególnym punktom materji odniesienia. Znaczenie tego powiedzenia jest na tyle „oczywiste”, że zazwyczaj przyjmuje się je bez dalszych komentarzy (tak czyni np. Einstein, l. c.). Nie będziemy się tu też kusić o szczegółową analizę tego pojęcia, a wypowiemy tylko parę ogólnikowych uwag na ten temat.

Ciągłość przyporządkowania stoi w ścisłym związku z pojęciem „bezpośredniego sąsiedztwa przestrzennego” i dałaby się zatem prawdopodobnie najłatwiej określić przy zastosowaniu metody ust. 14. Co się zaś

¹⁾ H. Weyl, RZM., p. 197; PhMN., pp. 57, 124; por. też co Campbell (l. c. cap. I) pisze o „stwierdzeniu identyczności”, jako o jednym z tych sądów, co do których obiektywności posiadamy stosunkowo największą pewność.

²⁾ W szczególności „bezpośredniego sąsiedztwa przestrzennego”, którym posługuje się Einstein (l. c.), nie dając zresztą — jak sam to wyraźnie w odnośniku zaznacza — definicji tego pojęcia.

³⁾ Zob. H. Weber, J. Wellstein: „Enzyklopädie der Elementar-Mathematik” II Band, 3-e Aufl., pp. 129..., Leipzig, 1915. Podobną metodę stosuje A. H. Whitehead (l. c.) bezpośrednio do czasoprzestrzeni. Pojęciami podstawowymi są u niego „zjawisko” i „jedno zjawisko obejmuje drugie”. Pierwsze wyrażenie jest wzięte w trochę innym znaczeniu niż zazwyczaj używane przez fizyków, drugim fizycy wogóle się nie posługują; dokładne uzmysłowienie sobie znaczenia obu wyrażeń jest dopiero możliwe po przeczytaniu całego dzieła. Dlatego z naszego punktu widzenia metoda Whitehead — która rzuca ciekawe światło na filozoficzną stronę teorii względności, nie nadaje się do analizy treści fizycznej tej teorii.

tyczy różniczkowalności, to różniczkowalność wszelkich funkcji występujących w fizyce zdaje się być dowolnem, stale przez nas wprowadzanem założeniem, nie wynikającym z żadnych konieczności logicznych, ani nie narzuconem nam przez doświadczenie, ale upraszczającym do tego stopnia badanie przyrody, że możnaby je nieledwo zaliczyć do tych ogólnych „zasad badania“, o których mówi np. Becher¹⁾ (w zastosowaniu nie do fizyki, lecz do teorii poznania) w swem dziele o filozofji przyrody, że nie są wprawdzie *denknotwendig*, ale są *wissensnotwendig*, gdyż bez nich wszelka wiedza byłaby niemożliwa.

16. Dla matematyków, którzy określają punkt jako ciąg trzech (lub wogóle n) liczb, trudności, o których teraz mowa, wogóle nie istnieją. Wystarczy im założenie, że będą rozpatrywali tylko takie zmiany współrzędnych, które są dane przy pomocy funkcji ciągłych i różniczkowalnych. Co innego jeżeli przyjmą słowo punkt za pojęcie pierwotne i będą się starali znaleźć takie postulaty, odnoszące się do tych punktów i ich „otoczeń“ (przyjętych również za pojęcia pierwotne), żeby przy ich pomocy można było udowodnić możliwość 1) wprowadzenia współrzędnych (spełniających pewne określone warunki), 2) wyrażenia związku pomiędzy temi współrzędnymi przy pomocy funkcji ciągłych i różniczkowalnych. Zadanie to — ale tylko po opuszczeniu słów „i różniczkowalnych“ — zostało już w kilka sposobów rozwiązane przez matematyków²⁾, jednakowoż niektóre z postulatów, wprowadzonych przez nich, nie nadają się zupełnie do zastosowań fizycznych. Zdaje się, że dla celów fizycznych znacznie ciekawszem byłoby zajęcie się wspomnianem dopiero co zagadnieniem, wychodząc z punktu wyjścia podanego w ust. 14.

17. Również fizyk mógłby w pewien sposób ominąć rzeczone trudności. Wystarczy mu bowiem określić znaczenie fizyczne pewnych specjalnych współrzędnych i posługiwać się następnie, na mocy umowy, tylko takimi współrzędnymi, które w sposób jednojednoznaczny, ciągły i różniczkowalny powstają z tamtych. Za takie współrzędne możnaby np. przyjąć zwykłe współrzędne specjalnej teorii względności, w których liczby x^1, x^2, x^3, x^4 odpowiadają w znany sposób wynikom pewnych określonych pomiarów. Coprawda w ogólnej teorii względności współrzędne takie naogół nie istnieją, lecz można je z dowolnem przybliżeniem aproksymować przez zmniejszanie obszarów poddawanych badaniu. W ten sposób uniknęlibyśmy pewnych trudności połączonych z pojęciem ciągłego przyporządkowania współrzędnych punktom przestrzeni (lub czasoprzestrzeni), ale osiągnęlibyśmy to na koszt ogólności punktu wyjścia, zatra-

¹⁾ E. Becher: „Naturphilosophie“, Leipzig, 1914.

²⁾ Zob. np. F. Hausdorff: „Grundzüge der Mengenlehre“.

cilibyśmy naoczne znaczenie współrzędnych (gdyż powrócilibyśmy właściwie do najogólniejszych współrzędnych Einsteina) i nie określilibyśmy i tak „ciągłości materji” niezależnie od wszelkich współrzędnych.

18. Zamykając jednak oczy na różne zasadnicze trudności, możemy naoczne znaczenie ciągłości współrzędnych określić w kilku słowach w ten sposób, że są to takie współrzędne, w których ruch każdego punktu materialnego przedstawia się przy pomocy funkcji ciągłych i różniczkowalnych. Nie warto chyba zaznaczać, że nie zakładamy tutaj jeszcze bynajmniej zasady bezwładności, gdyż mowa tu o ruchu jakikolwiek punktów, nietylko takich, które poruszają się, „swobodnie”. Zamiast punktów materialnych możnaby również dla zbadania ciągłości współrzędnych posługiwać się sygnałami świetlnymi (niekoniecznie rozchozującami się w próżni).

19. Można pójść jeszcze o krok dalej i, celem uzmysłowienia sobie przejścia od jednego układu współrzędnych Hilberta do innego, abstrahować od nieprzenikliwości materji i wyobrażać sobie, że ta sama część przestrzeni może być wypełniona kilkoma materjami odniesienia naraz. Punkty P^* jednej z nich poruszają się względem punktów P drugiej, a ruch każdego punktu P^* przedstawia się we współrzędnych x^1, x^2, x^3, x^4 przy pomocy funkcji ciągłych i różniczkowalnych.

To abstrahowanie od nieprzenikliwości materji nasuwa jednak wiele zasadniczych wątpliwości, które wiążą się między innymi z różnicą, jaka zachodzi pomiędzy „bezpośredniem sąsiedztwem przestrzennem” punktów jednego ciała, a „stykaniem się” punktów dwu ciał (leżących na ich powierzchniach). Zob. ust. 22.

III.

20. Zamiast z obrazu materji, wypełniającej w sposób ciągły przestrzeń („schemat pierwszy”), można też wyjść z obrazu roju punktów materialnych w próżni, pomiędzy którymi możemy przesyłać „sygnały świetlne” („schemat drugi”). Jest to np. punkt wyjścia aksjomatyki Reichenbacha¹⁾, która jest zapewne najciekawszą z dotychczasowych prób aksjomatycznego ujęcia teorii względności. Wychodząc z koncepcji roju punktów materialnych i „sygnałów”, Reichenbach buduje najprzód tak zwaną „geometrię świetlną”, poczem jednak zmuszony jest wprowadzić cały szereg „praw podstawowych”²⁾, charakteryzujących za-

¹⁾ E. Reichenbach, l. c.

²⁾ Zgodnie z dość rozpowszechnionym zwyczajem Reichenbach posługuje się terminem „aksjomat” na oznaczenie tego, co nazywa również niekiedy *Erfahrungssatz*.

chowanie się ciał rozciągliwych i „zegarów”. Nie możemy przeto i w ten sposób uniknąć całkowicie opierania się na własnościach materji rozciąglej.

Zważywszy dalej,

1) że fizykom nie chodzi zazwyczaj o to, żeby zbudować gmach fizyki na podstawie jak najmniejszej liczby praw podstawowych, ale żeby przyjąć za punkt wyjścia prawa jak najbardziej naoczne i jak najpewniejsze z punktu widzenia doświadczalnego,

2) że niektóre prawa podstawowe Reichenbacha różnią się tak znacznie od zwykle używanych praw fizyki, że czytając je, trudno sobie wyrobić sąd o ich prawdziwości,

3) że wprowadzenie „sygnału” jako pojęcia podstawowego budzi też wiele zasadniczych wątpliwości i nakoniec,

4) że pojęcie punktu materialnego jest chyba zbyt złożone, żeby mogło służyć za pojęcie podstawowe (por. ust. 14),

dochodzimy do wniosku, że, pomimo niezaprzeczalnych zalet „drugiego schematu”, posiada on również wiele stron ujemnych. Ponieważ nadto „naoczność” osiągalna przy jego pomocy jest znacznie mniejsza niż przy pomocy „schematu pierwszego”, więc pozostaniemy tu i nadal przy tym pierwszym schemacie. Odpowiada on mniej więcej stanowisku Einsteina w jego pracach o teorii względności.

21. Musimy go jednak uzupełnić jeszcze kilkoma uwagami. Przede wszystkim słów kilka o „zagaśnieniu próżni”. W obrazie naszkicowanym w ust. 12 współrzędne są przedstawione przy pomocy materji odniesienia¹⁾. Jakie znaczenie mają więc współrzędne punktu przestrzeni w próżni? Zgodnie z historycznym rozwojem nauki możemy uważać próżnię za graniczny przypadek coraz to rzadszej materji. Powiedzenie takie wystarcza dla wyrobienia sobie pewnego wyobrażenia o znaczeniu współrzędnych w próżni i odpowiada, do pewnego stopnia, stanowi naszej wiedzy doświadczalnej. Ale sprecyzowanie tego przejścia do granicy przedstawiałoby zapewne trudności nie do przewyżczenia.

Jest to zatem „prawo doświadczałne”, przyjmowane w danem ujęciu bez dowodu, prawo, które uznajemy za prawdziwe, licząc na to, że wszystkie jego następstwa logiczne, które dadzą się zasadniczo sprawdzić przez doświadczenie, próbę taką wytrzymają. Sądzę, że przyczyniłoby się do zwiększenia jasności nazywać prawa takie (przez analogję do pojęć podstawowych fizyki—zob. odnośnik do ust. 13) *prawami podstawowymi* fizyki, rezerwując słowo *aksjomat* dla prawd oczywistych samych przez się, t. j. dla aksjomatów logiki, a słowo *postulat* dla postulatów matematyki.

¹⁾ H. Minkowski (l. c.) pisze: „Um nirgends eine gähnende Lücke zu lassen, wollen wir uns vorstellen, dass aller Orten und zu jeder Zeit etwas Wahrnehmbares vorhanden ist. Um nicht Materie oder Elektrizität zu sagen, will ich für dieses Etwas das Wort Substanz brauchen“.

22. Można jednak „zagadnienie próżni” postawić w inny sposób, którego rozwiązanie przerzuciłoby pomost pomiędzy pierwszym i drugim schematem ust. 20 i odpowiadałoby lepiej doświadczeniu. Byłoby mianowicie interesujące poddać analizie następujące mniej więcej zagadnienie. W materji odniesienia znajduje się wydrążenie wolne od wszelkich ciał materjalnych; zbadać w jakim znaczeniu mówimy o punktach i ich współrzędnych wewnątrz tego wydrążenia, jeżeli poprzez tę próżnię możemy przesyłać sygnały świetlne pomiędzy punktami materji odniesienia, leżącymi na powierzchni wydrążenia¹⁾).

Następnie możnaby przejść do opracowania podstaw fizyki na podstawie „schematu trzeciego”, łączącego wszystkie zalety obu schematów (ust. 20) i odpowiadającego najlepiej bezpośrednio doświadczeniom: układ ciał materjalnych w próżni — geometria fizyczna, jako nauka zajmująca się badaniem stosunków powierzchni ciał...

IV.

23. Co do współrzędnej x^1 , o której była mowa w ust. 12, to sądzę, iż proponowa przeze mnie nazwa chronoskopów (w odróżnieniu od chronometrów), jako przyrządów nie mierzących czas, ale wskazujących tylko następstwo chwil w czasie, dostatecznie przemawia do wyobraźni, aby umożliwić uzmysłowienie sobie naocznego znaczenia tej współrzędnej, którąby można z geometryczna nazwać „czasem topologicznym”²⁾).

24. W każdym chronoskopie (zegarze) możemy odróżnić „nastawienie” (które zmieniamy przez przesuwanie wskazówek) i „bieg” (lub szybkość biegu, którą zmieniamy przez „regulowanie mechanizmu”). Otóż nie stawiamy chwilowo żadnego warunku ani co do nastawienia, ani co do biegu poszczególnych chronoskopów. Ale „warunki regularności” współrzędnych x^a stawiają pewne ograniczenia co do dowolności nastawienia (a przeto i biegu) „sąsiednich” chronoskopów. Zwykle zwraca się uwagę na to, że wskazania dostatecznie blisko [od siebie leżących chronosko-

¹⁾ Przypadek ziemi i przestrzeni międzygwiazdowej jest jeszcze bardziej skomplikowany, gdyż o przestrzeni tej możemy tylko dlatego coś wypowiedzieć, że istnieją ciała niebieskie — pomijam tu inne możliwości, któreby zasadniczo istniały, gdyby wszechświat nie był nieskończony.

²⁾ W dotychczasowych dyskusjach nad teorią względności „zegary” mają czasem znaczenie „chronoskopów”, a czasem „chronometrów”. Może nie od rzeczy będzie zaznaczyć tutaj wyraźnie, że w niniejszej części „Komentarzy”, gdzie niema mowy o [pomiarach czasoprzestrzennych, t. j. o metryce czasoprzestrzeni, chronometry nie mogą jeszcze odgrywać żadnej roli.

pów (t. j. takich, których współrzędne przestrzenne dostatecznie mało się różnią) muszą dowolnie mało różnić się od siebie. Ale to nie wystarcza, gdyż przechodząc od jednego układu współrzędnych, posiadających tę własność, do innego układu, przy pomocy funkcji ciągłych, ale nieróżniczkowalnych, otrzymalibyśmy nowy układ współrzędnych, w którymby dopiero co wysłowiony warunek był również spełniony, lecz w obu nie mogłaby zachodzić jednocześnie ta prawidłowość, że ruchy jakichkolwiek punktów materialnych przedstawiają się przy pomocy funkcji ciągłych i różniczkowalnych. Dlatego najlepiej przyjąć tę ostatnią własność za warunek tego, co pozwolimy sobie nazwać „regularnością dyferencjalną” nastawienia chronoskopów.

25. Uwagi części II i III miały na celu zwrócenie uwagi na cały szereg trudności, które pozostają do opracowania dla przeprowadzenia dokładnej analizy „topologii czasoprzestrzeni” — *einer strukturlosen Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit*, jak mówi Weyl. Pomimo to nietrudno sobie utworzyć ogólny obraz współrzędnych Hilberta, któryby umożliwił w większości przypadków dalsze zajmowanie się teorią względności bez obawy o nieporozumienia. Uzupełniając nieco opis tych współrzędnych podany w ust. 12, możemy powiedzieć, że układ współrzędnych czasoprzestrzennych Hilbertowskich jest to nieskończenie rozrzedzona materia odniesienia, której punkty oznaczone są przy pomocy trzech współrzędnych krzywoliniowych w zwykłym znaczeniu wraz z zanurzonemi w niej, współrzędnie spoczywającemi chronoskopami, idącemi zupełnie dowolnie, byleby z zachowaniem „regularności dyferencjalnej”.

Rękopis otrzymany d. 6 czerwca 1928.

Arkadiusz Piekara.

O stałej dielektrycznej emulsyj wody i rtęci w oleju.

*Über die Dielektrizitätskonstante der Ölemulsionen von Wasser
und Quecksilber.*

Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Alle bisherigen Theorien der Dielektrizitätskonstante (*D.K.*) von Mischungen heben dieses Problem noch nicht gänzlich gelöst. Es ergeben sich Formeln, welche man in Gestalt der Formel (1) wiedergeben kann, wo $f(\varepsilon)$ eine Funktion der *D. K.* gegebener Phase ist, die eine additive Eigenschaft zugleich mit der Volumenkonzentration δ besitzt. Verschiedene Gestalten dieser Funktion stellen die Formeln (2)—(6) dar. Sie stimmen jedoch mit der Erfahrung durchaus nicht überein. Für homogene Mischungen ist ε gemessen kleiner als ε berechnet (M. Grützmaier, Anm. 2, S. 317). Für unhomogene Mischungen in isotroper Anordnung stimmen, nach W. John (Anm. 4, S. 317), die Werte, welche nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel berechnet sind, mit der Erfahrung überein wenn $\delta \leq 0,1$ ist.

Der Verfasser beweist, dass die Ölemulsionen des Wassers und Quecksilbers alle Bedingungen erfüllen, die zur exakten Geltung der Lorenz-Lorentz'schen Formel nötig sind (siehe §4, Diskussion der Messfehler).

In der vorstehenden Arbeit bestimmt der Verfasser auf experimentellem Wege die Differenz $\Delta\varepsilon$ zwischen der *D. K.* der Emulsion (ε) und der des reinen Mediums (ε_2): $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_2$. Diese Werte vergleicht er mit den nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel berechneten Werten für $\Delta\varepsilon$.

2. Beschreibung der Methode.

Es wurde eine Resonanzmethode ausgearbeitet, indem die Kathodenlampen sowohl im Generator-, als auch im Detektorkreis angewandt

wurden (Fig. 1). Die $D. K.$ und zugleich die Veränderungen $\Delta \varepsilon$ wurden mit einem Messkondensator gemessen, dessen innere Belegung von der Gestalt eines Zylinders rr (Fig. 4) entfernt werden konnte. Der Gang der ε -Messung kann man nach den Ziffern der Tabelle 1 mit Hilfe der Formel (11) verfolgen. Indem das Öl im Messkondensator durch Emulsion vertauscht wurde, konnte man $\Delta \varepsilon$ messen (13). Der Messfehler von $\Delta \varepsilon$ betrug $\pm 0,0001$, oder von 1 bis 2 Proz.

3. Der Gang der Messungen.

A. Emulsionen von Wasser in Transformator- und Parafinöl.

Die Emulsionen wurden durch Schütteln hergestellt. Die Luft, deren Emulgierung während des Schüttelns auch stattfindet, wurde durch Verminderung des Druckes entfernt. Die Grösse der Kügelchen wurde durch kürzeres oder längeres Schütteln oder auch oftmals durch Beimischung von Kaliumoleat zur dispersen Phase verändert. Die Tabellen 3 und 4 und gleichzeitig die Figuren 5 und 6 zeigen, dass die Lorenz-Lorentzsche Formel die Versuche nicht wiedergibt: die gemessenen Werte von $\Delta \varepsilon$ sind viel grösser als die berechneten. Dabei erweist es sich, dass die $D. K.$ von dem Dispersionsgrad der Emulsionen abhängt: sie steigt um so mehr, je kleiner die Grösse der Kügelchen der Emulsion ist.

B. Emulsionen von Alkohol-Wasser-Gemisch in Parafinöl.

Die Mischung wurde deshalb gewählt um durch geeignete Proportion die Dichten der beiden Phasen gleich zu machen. Man gewinnt dadurch an Beständigkeit der Emulsion. Die früheren Ergebnisse wurden auch in diesem Falle bestätigt: die durch Messung erhaltenen Werte der $D. K.$ sind höher als die berechneten, und zugleich hängen sie beträchtlich von der Kügelchengrösse ab (Tab. 5, Fig. 7). In dieser Figur entspricht T_1 der theoretischen Kurve, dagegen geben die A -, B - und C -Kurven die Versuchsergebnisse wieder; je grösser der Dispersionsgrad der Emulsion ist, desto höher liegen die Kurven. Da die $D. K.$ von Elektrolyten meistens kleiner, oder höchstens unmerklich grösser ist, als die des Wassers, meint der Verfasser, dass hier nicht die Beimischung von Kaliumoleat, sondern einzig und allein die Grösse der Kügelchen wirksam ist.

C. Emulsionen von Quecksilber in Parafinöl.

Zur Herstellung dieser Emulsionen benutzte der Verfasser wasserfreies Lanolin, das ein ausgezeichneter Emulgator für Quecksilber ist. Es erwies sich, dass diese kleine Beimischung des Lanolins die $D. K.$

des Öls gar nicht beeinflusst. Ähnliche Resultate wie die sub *A* und *B* stellt die Kurve *D* (Fig. 7) dar. Es ist zu bemerken, dass die Abhängigkeit $\Delta\varepsilon$ von δ in allen Fällen nicht linear ist, wie sie sich nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel für δ viel kleiner als 1 ergeben sollte. Aus den gefundenen Ergebnissen die in *B* und *C* enthalten sind, folgt, dass die Abhängigkeit der Differenz $\Delta\varepsilon$ von der *D. K.* der dispersen Phase (ε_1) denselben Charakter hat, wie es aus der Lorenz-Lorentz'schen Formel hervorgeht [Formel (20) für $\varepsilon_2=2,13$ und $\delta=0,001$]; der Unterschied beruht nur in den Werten der Koeffizienten. Den wahrscheinlichen Vorgang dieser Abhängigkeit stellt die Kurve *E* dar (Fig. 8, *L* — theoretische Kurve).

Es ist natürlich, dass wir, zum genauen Studium der Abhängigkeit der Grösse ε von δ , ε_1 und der Kugelchengrösse, die Forderung stellen müssen, mit einer homogenisierten Emulsion zu arbeiten, doch lässt sich das aus experimentellen Gründen bis jetzt nicht realisieren.

4. Diskussion der Messfehler.

Der Verfasser weist nach, dass mannigfaltige Fehler der Messmethode beseitigt wurden, z. B.: der Drehkondensator wurde geeicht so, dass beim Gebrauch der Korektionswerte, die in Tab. 2 enthalten sind, die Abhängigkeit der Kapazität des Kondensators von den Ablesungen linear wurde.

Andere Fehlerquellen sind:

1. Der durch die Formel (21) ausgedrückte Einfluss der Temperaturveränderungen auf δ . Die daraus erfolgenden Fehler überschreiten nicht 0,3 Proz. und deshalb sind sie unterlassen. Es ist zu betonen, dass, wie es aus der Messmethode hervorgeht, der Einfluss der Temperaturveränderungen auf $\Delta\varepsilon$ bedeutungslos ist.

2. Der Einfluss der Grenzflächenspannung an der Grenze der beiden Phasen auf δ . Er vergrössert den Druck auf die Emulsionskörnchen, der bis zu 10 Atm. steigen kann, dennoch überschreitet der hiervon herührende δ -Fehler nicht 0,006 Proz. und deshalb ist er bedeutungslos.

5. Ergebnisse.

1. Die *D. K.* der Emulsionen sind beträchtlich grösser, als die aus der Lorenz-Lorentz'schen Formel berechneten. Ausserdem ist die Abhängigkeit der *D. K.* von der Volumenkonzentration δ nicht linear.

2. Ähnlich ist die Abhängigkeit der *D. K.* der Emulsion (ε) von

der der dispersen Phase (ε_1) ganz anders, als die aus der Lorenz-Lorentz'schen Formel gefolgerte.

3. Die D. K. von Emulsionen hängt vom Dispersionsgrad ab: sie wächst bei Verminderung der Grösse der Kügelchen an.

Der Verfasser meint, dass in den obigen Emulsionen die elektrische Ladung der Kügelchen einen sehr geringen Einfluss ausübt. Um die Bewegungsfreiheit der Kügelchen aufzuheben, wurden die Versuche auf Vaselinemulsionen erweitert und sind weiter unten beschrieben.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 11 Juni 1928.

1. W s t ę p.

Zagadnienie stałej dielektrycznej mieszanin jest dotychczas zagadnieniem nierozwiązanem. O ile prace doświadczalne z tej dziedziny są bardzo nieliczne, o tyle teoretycznych rozwiązań, wielce różniących się od siebie, zagadnienie to uzyskało niezwykle wiele. Wszystkie próby rozwiązań teoretycznych dają na stałą dielektryczną mieszaniny wzór postaci następującej

$$f(\varepsilon) = \delta_1 f(\varepsilon_1) + \delta_2 f(\varepsilon_2), \quad (1)$$

gdzie δ_1 i δ_2 są to objętości względne składników (więc $\delta_1 + \delta_2 = 1$, jeśli przy mieszaniu nie zachodzi zmiana objętości), ε , ε_1 i ε_2 — stałe dielektryczne mieszaniny i obu składników, f — jest to funkcja stałej dielektrycznej, posiadająca własność addytywną wraz z objętością względną. Przytoczę różne postacie funkcji f , jakie dają różne teorie, nie wyłączając starszych:

$$1. \text{ Beer (1853):} \quad f(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}, \quad (2)$$

$$2. \text{ Newton (Silberstein):} \quad f(\varepsilon) = \varepsilon, \quad (3)$$

$$3. \text{ Lorenz-Lorentz:} \quad f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (4)$$

$$4. \text{ Wiener}^1): \quad f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + u}, \quad (5)$$

¹⁾ O. Wiener, Berichte über die Verh. d. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, 62, p. 256 1910. Wiener wprowadza dla kulek jeszcze wzór postaci $\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$, nie będziemy go jednak używali.

gdzie n jest to wielkość zależna między innymi od ε_1 , ε_2 , δ_1 i δ_2 , jeśli zaś elementy ośrodka I są izotropowo rozmieszczone w ośrodku II, to n zależy tylko od kształtu i ułożenia ziarenek. Jeżeli te ostatnie posiadają kształt kulek, to $n = 2$ i wzór ten przechodzi we wzór Lorenza-Lorentza. Sam zaś wzór Lorenza-Lorentza ani uporządkowania cząstek, ani ich kształtu nie uwzględnia, wymaga jednak założenia, aby ziarenka miały kształt kulek o wymiarach małych w stosunku do ich wzajemnych odległości.

$$5. \text{ Lichtenecker } ^1): \quad f(\varepsilon) = l_f \varepsilon. \quad (6)$$

Wszystkie te wzory stosowano przeważnie do mieszanin jednorodnych dwóch cieczy, naogół jednak nie wykazują one zgodności z wynikami doświadczeń. Pulfrich do wzorów tych wprowadził nawet poprawkę na zmianę objętości przy mieszaniu. Grützmacher²⁾ przeprowadził pomiary dla mieszanin niektórych cieczy organicznych i wykazał, że nawet po uwzględnieniu poprawki Pulfricha wzory (2), (3) i (4) nie dają zgodności z doświadczeniem: zmierzone stałe dielektryczne mieszanin są mniejsze od obliczonych³⁾.

Wzór Wienera sprawdzał doświadczalnie John⁴⁾ dla sztucznych mieszanin o izotropowym uporządkowaniu ziaren. Ze względu na temat tej pracy, interesującym jest tutaj wynik, otrzymany dla mieszanin „zbudowanych” z kulek (mosiężnych i innych), ułożonych w powietrzu, jako drugim ośrodku. Okazało się, że n zależy w znacznym stopniu od δ (objętości względnej fazy rozproszonej) i przybiera wartość 2 już dla $\delta = \text{ok. } 0,1$. Do mieszaniny takiej stosować się ma wówczas wzór Lorenza-Lorentza.

Poza temi pracami (i jeszcze kilku innymi⁵⁾), zupełnie brak materiału doświadczalnego, który byłby podstawą dla tak licznych teorii⁶⁾.

W szczególności, gdy chodzi o wzór Lorenza-Lorentza, należy

¹⁾ K. Lichtenecker, Phys. ZS. 27, p. 115, 1926; 28, p. 225, 1924.

²⁾ M. Grützmacher, ZS. für Phys. 28, p. 342, 1924.

³⁾ Wyjątek stanowi mieszanina chloroformu i czterochlorku węgla.

⁴⁾ W. John, Annalen d. Phys. 55, p. 299, 1918.

⁵⁾ F. Bannettz, Annalen. d. Phys. 59, p. 239. 1919.

⁶⁾ Badania doświadczone I Errery (Journ. de Phys. et le Rad. III, p. 401, 1922; Kolloid-ZS. 32, p. 157, 240, 376, 1923) nad hydrosolem V_2O_5 , R. Fürtha (Annalen d. Phys. 70, p. 63, 1923; Kolloid-ZS. 34, p. 259, 1924.), oraz R. Kellera (Kolloid-ZS. 29, p. 193, 1921.) nad stałą dielektryczną roztworów kolloidalnych i t. p. nie dotyczą zagadnienia stałej dielektrycznej mieszanin w jego „czystej” postaci, a to ze względu na silnie występujące tutaj procesy uboczne. I tak u pierwszego przecięci V_2O_5 , wykonywując w zmiennym polu ruchu, zwiększają stałą dielektryczną roztworu do kilkuset, u innych badaczy natomiast zjawiska, związane z istnieniem dipoli, wysuwają się na plan pierwszy.

przestrzegać warunków jego stosowalności, mianowicie, aby kulki były w dużych odległościach w stosunku do swych rozmiarów; wówczas ich uporządkowanie nie gra roli. W pracy Johna natomiast kulki nie są małe w porównaniu ze wzajemnymi odstępami. W pracy Grütz machera zaś, który badał mieszaniny jednorodne, występują rozproszenia molekularne, a z nimi zjawiska wtórne (kontrakcja, możliwe też inne), które teoria mieszanin wyklucza. Natomiast emulsje wody i rtęci w oleju posiadają tę przed innymi mieszaninami zaletę, iż zawiesiny mają kształt kulek, ośrodek jest nieprzewodzący i mieszanina wolna od zjawisk ubocznych, jak wpływu napięcia powierzchniowego i innych (p. § 4, Dyskusja błędów). Wynika z tego, iż do badań stałej dielektrycznej mieszanin emulsje nadają się wyjątkowo dobrze, szczególnie przy małym stężeniu fazy rozproszonej. W emulsjach, badanych przezemnie, stężenia fazy rozproszonej δ wahały się w granicach 0,0002 — 0,005, były więc, według Johna, w obrębie stosowalności wzoru Lorentza-Lorentza. Zresztą, ze względu na emulsje rtęci w oleju, nie można stosować wzorów Beera, Silbersteina i „reguły logarytmicznej”, gdyż te, jeśli położymy $\varepsilon_1 = \infty$, nie dają na stałą dielektryczną mieszaniny wartości skończonej.

W pracy tej wyznaczałem doświadczalnie różnicę $\Delta\varepsilon$ pomiędzy stałą dielektryczną emulsji (ε) i ośrodka czystego (ε_2):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_2. \quad (7)$$

Wielkość tę porównywałem z przyrostem $\Delta\varepsilon$, wyznaczonym ze wzoru Lorentza-Lorentza

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}, \quad (\delta_1 + \delta_2 = 1), \quad (8)$$

z którego otrzymuje się wyrażenie na $\Delta\varepsilon$ postaci

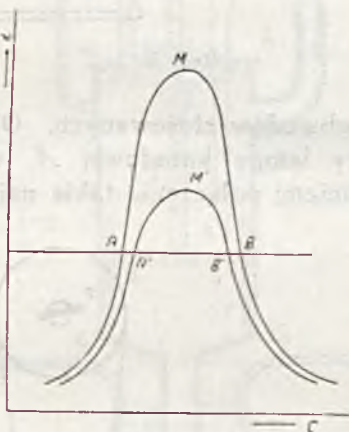
$$\Delta\varepsilon = \frac{\delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + 2)}{\varepsilon_1 + 2 - \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}. \quad (9)$$

Tutaj ε_1 oznacza stałą dielektryczną fazy rozproszonej, a δ jej stężenie, czyli stosunek jej łącznej objętości do objętości mieszaniny.

Badaniom poddałem emulsje: wody w oleju transformatorowym, wody w oleju parafinowym, mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym, oraz rtęci w oleju parafinowym.

2. Opis metody.

Do pomiarów stałej dielektrycznej wybrałem metodę rezonansową, której czułość zwiększyłem znacznie przez zastosowanie lampy katodowej nie tylko do wytwarzania, lecz i do odbierania drgań elektrycznych. Było to konieczne ze względu na to, iż spodziewać się należało bardzo małych wartości $\Delta\varepsilon$. Ponieważ pomiar $\Delta\varepsilon$ polegał na porównaniu pojemności kondensatora napełnionego cieczą czystą i emulsją, należało spodziewać się również wpływu niejednakowego przewodnictwa obu tych ośrodków. Wpływ ten polega na tem, że punkt rezonansu M przesuwa się pod wpływem przewodnictwa do M' , oraz cała krzywa rezonansu ulega spłaszczeniu (rys. 1); zmienia to oczywiście wynik pomiaru. Lecz to



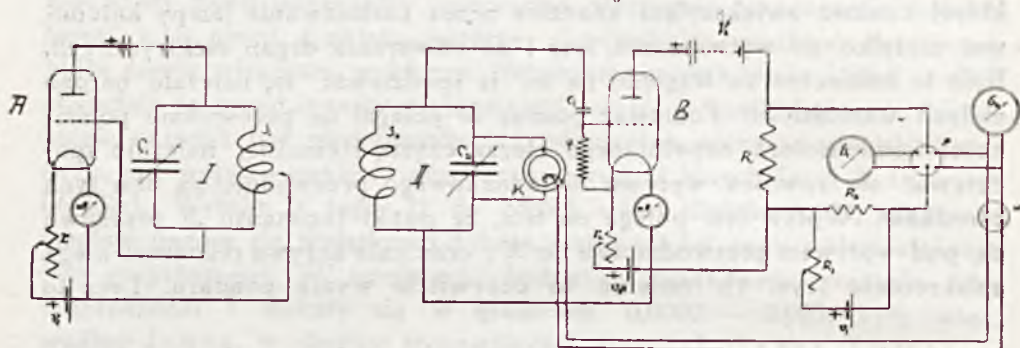
Rys. 1

źródło błędów metoda rezonansowa pozwala usunąć doskonale, należy jednak w odpowiedni sposób wykonywać pomiary. Łatwy rachunek¹⁾ prowadzi do stwierdzenia, że chociaż punkty A i B zmieniają swe położenie pod wpływem przewodnictwa, to jednak środki cięciw AB , $A'B'$ itd. przy różnych przewodnictwach mają to samo położenie. Aby więc zmierzyć pojemność dołączonego kondensatora, nie należy dokonywać odczytań pojemności (C) na jednej gałęzi krzywej rezonansu, lecz na obu, przy tem samym wychyleniu galvanometru (natężeniu prądu i). Średnia arytmetyczna obu odczytań daje położenie środka cięciwy. Jeśli wyznaczyć go raz dla cieczy czystej, drugi raz dla emulsji, to różnica położień da

¹⁾ Vide: M. Jeżewski, Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Polskiej Akad. Umiejętn. 60, p. 73, 1920; Journ. de Phys. et le Rad. III, p. 293, 1922.

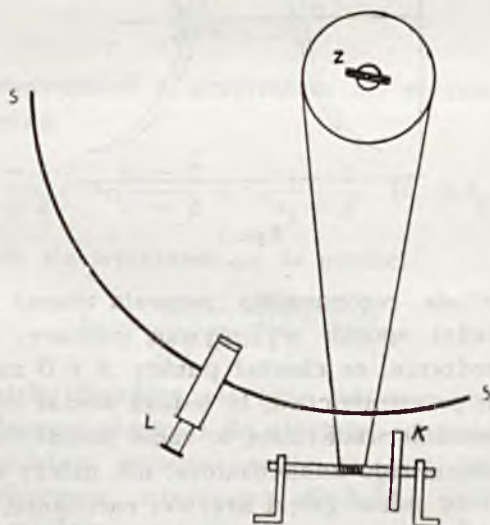
nam ΔC (przyrost pojemności) — wartość niezależną od przewodnictwa. Stosunek ΔC do pojemności pustego kondensatora C_0 jest to $\Delta \varepsilon$:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\Delta C}{C_0}. \quad (10)$$



Rys. 2

Rys. 2 daje szkic obwodów stosowanych. Obwód I jest obwodem drgającym przy pomocy lampy katodowej A , użytej jako generator o wzbudzeniu bezpośrednim; połączenie takie najlepiej zapewnia stałość

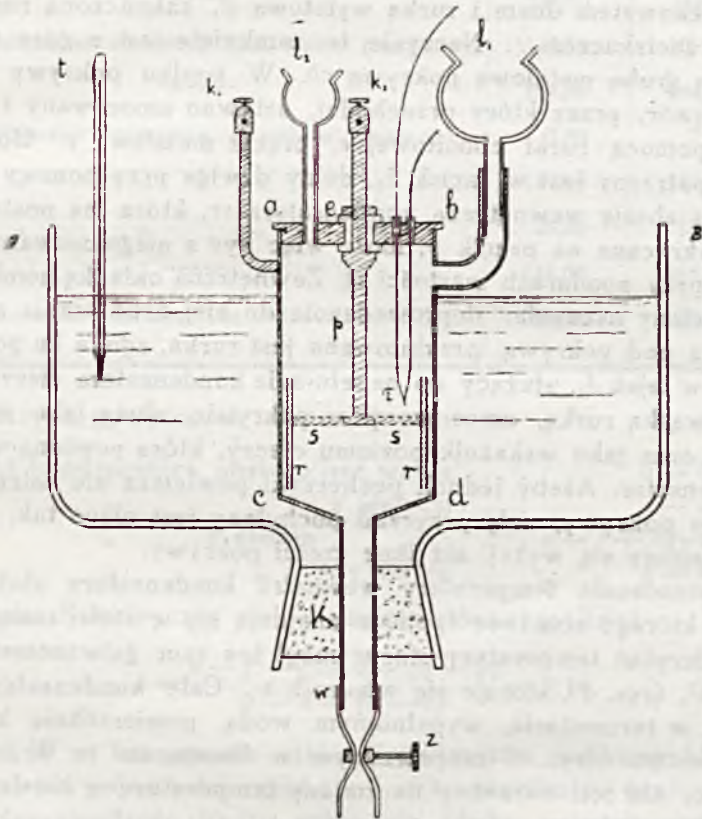


Rys. 3.

amplitudy drgań. Obwód II jest obwodem rezonansowym, luźnie sprzężonym z obwodem I. Znajduje się w nim kondensator obrotowy Hartmana i Brauna C_2 , oraz równolegle przyłączony do niego kondensator

mierniczy K . Do osi kondensatora obrotowego umocowane jest sztywno zwierciadelko Z (rys. 3); odczytań pojemności na skali kolistej SS dokonuje się przy pomocy lunety L . Kondensator obraca się za pośrednictwem kołowrotka K o dużej przekładni, umieszczonego w pobliżu lunety.

Drgania obwodu II, wzbudzone przez obwód I, są prostowane i wzmacniane za pomocą lampy katodowej B , użytej jako detektor, działający na zakrzywieniu charakterystyki prądu siatki. Działanie detekcyjne przejawia się tem, że, z chwilą powstania drgań w obwodzie II, prąd



Rys. 4

emisyjny lampy zmniejsza się dość gwałtownie. Prąd ten, rozgałęziający się przed oporem R , przechodzi do obwodu galwanometru skazówkowego G , (o czułości 10^{-6}), gdzie zostaje skompensowany przy pomocy obwodu $v_3 R_3 R_2$. Zero galwanometru powinno przypadać w takim miejscu krzywej rezonansu, gdzie jej stromość jest największa; czułość metody jest wówczas największa. Po skompensowaniu prądu, galwanometr G ,

jest zastąpiony, przy pomocy przełącznika p , przez galwanometr G_2 o czułości 10^{-8} .

Jak wspomniałem, $\Delta\varepsilon$ dla emulsyj wyznacza się przy pomocy mierzenia zmian pojemności ΔC , gdy w kondensatorze mierniczym ośrodek czysty zastępujemy emulsją. Do tego celu przystosowany jest kondensator mierniczy: można zeń szybko wylać ciecz, która łatwo ścieka z pionowo ustawionych okładek, a na jej miejsce wlać badaną emulsję, nie poruszając przytem kondensatora.

Kondensator mierniczy (rys. 4) jest to walcowe, metalowe naczynie $abcd$ ze stożkowatym dnem i rurką wylotową w , zakończoną rurką kauczukową z zaciskaczem z . Naczynie to zamknięte jest u góry szczelnie dopasowaną grubą metalową pokrywą ab . W środku pokrywy tej znajduje się otwór, przez który przechodzi, sztywno umocowany i odizolowany za pomocą rurki ebonitowej e , pręcik metalowy p . Górny jego koniec zaopatrzony jest w zacisk k_2 , dolny dźwiga przy pomocy czterech pręcików ss zbroję wewnętrzną kondensatora rr , która ma postać walca. Jest ona wkręcana na pręcik p , może więc być z niego usuwana (co jest potrzebne przy pomiarach wartości ε). Zewnętrzną okładkę kondensatora stanowią ściany naczynia; doprowadzenie do niej uskutecznia zacisk k_1 . Z boku, tuż pod pokrywą, przylutowana jest rurka, zgięta ku górze i zaopatrzona w lejek l_1 , służący do napełniania kondensatora cieczą. Drugi lejek l_2 z wąską rurką, umocowany w pokrywie, służy jako wylot dla powietrza, oraz jako wskaźnik poziomu cieczy, która powinna wypełniać cały kondensator. Ażeby jednak pęcherzyki powietrza nie zatrzymywały się u spodu pokrywy, cały przyrząd pochylony jest nieco tak, że wylot lejka l_2 znajduje się wyżej, niż inne części pokrywy.

Do oznaczania temperatury wewnątrz kondensatora służy termogniwo τ , którego oba inne spojenia znajdują się w stałej temperaturze. Aby do odczytań temperatury służyć mógł ten sam galwanometr zwierciadłowy G_2 (rys. 2), stosuje się włącznik w . Cały kondensator umieszczony jest w termostacie, wypełnionym wodą, powierzchnię której pokrywa warstwa oleju, i zaopatrzonym w termometr t . W ten sposób kondensator nie jest narażony na zmiany temperatury w czasie pomiaru.

Dla objaśnienia sposobu pomiaru stałej dielektrycznej przy pomocy tego kondensatora, przytaczam jako przykład pomiar stałej dielektrycznej oleju transformatorowego Nr. 1 (tablica 1). W kolumnie 1 podano, jaka pojemność została przyłączona równolegle do kondensatora obrotowego w obwodzie rezonansowym (kreska „ — ” oznacza: „kondensator mierniczy nie włączony”). W kolumnie 2 znajdują się odczytania na skali kondensatora obrotowego, gdy galwanometr, po skompensowaniu prądu, wskazuje zero; w kolumnie 3 — te same odczytania poprawione (p. niżej: tablica 2).

T A B L I C A 1.

Pomiar stałej dielektrycznej oleju transformatorowego Nr. 1.

W Ł A C Z O N O	α		
	odczytane	poprawione	
1	2	3	
—————	144,00	144,16	a
Kondensator mierniczy bez walca pusty	107,53	107,51	b
—————	144,00	144,16	c
Kondensator mierniczy z walcem pusty	7,50	7,44	d
„ „ „ „	144,00	144,16	e
„ „ „ z olejem	18,59	18,43	f
—————	144,00	144,16	g
Kondensator mierniczy bez walca z olejem	100,59	100,54	h

Z danych powyższych obliczamy:

pojemność kondensatora pustego bez walca	$a - b = 36,65,$
„ „ „ z walcem	$c - d = 136,72,$
„ „ z olejem „ „	$e - f + c - d = 262,45,$
„ „ „ bez walca	$g - h = 43,62,$

a stąd stała dielektryczna oleju transformatorowego Nr. 1

$$\epsilon = \frac{e - f + c - d - (g - h)}{c - d - (a - b)} = 2,19. \quad (11)$$

Wyznaczając w ten sposób stałą dielektryczną, unikamy błędów, pochodzących od pojemności zacisków k_1 i k_2 , pręcika p , oraz od indukcji własnej doprowadzeń. Nadto unika się błędu wskutek „uronionych” linii sił.

Pomiar różnicy stałych dielektrycznych emulsji i czystego ośrodka ($\Delta\epsilon$) odbywa się w sposób następujący. Kondensator mierniczy zostaje napełniony olejem badanym. Notujemy położenia α_1 i β_1 na skali kondensatora obrotowego z obu stron krzywej rezonansu, przy których galwanometr wskazuje zero (po skompensowaniu). Wylewamy następnie olej z kondensatora przy pomocy dolnej rurki i napełniamy go emulsją tego samego oleju, uprzednio sporządzoną. Notujemy nowe położenia α_2 i β_2

na skali kondensatora, przy których galwanometr znowu wskazuje zero. Zmianę pojemności daje wówczas wzór

$$\Delta C = \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} - \frac{\alpha_2 + \beta_2}{2}, \quad (12)$$

$\Delta\varepsilon$: wyznaczamy ze wzoru

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta C}{C_0}, \quad (13)$$

gdzie C_0 jest to t. zw. „pojemność użyteczna” kondensatora mierniczego, t. j. ta część jego pojemności, którą po napełnieniu go cieczą należy pomnożyć przez jej stałą dielektryczną. Jest to więc

$$C_0 = c - d - (a - b) + x; \quad (14)$$

jeśli przez y oznaczyć pojemność użyteczną, to x wyznaczy się z układu następujących równań:

$$\begin{aligned} a - b &= y + x, \\ g - h &= y + \varepsilon x. \end{aligned} \quad (15)$$

Posługując się danymi z tablicy 1, otrzymujemy:

$$C_0 = 105,94$$

(w podziałkach skali kondensatora obrotowego). Przy pomiarach $\Delta\varepsilon$ napełnianie kondensatora emulsją powtarzamy kilkakrotnie dla uniknięcia przypadkowych błędów, np. wskutek zatrzymania się pęcherzyka powietrza w kondensatorze.

Dla uzupełnienia opisu metody, przytoczę niektóre szczegóły urządzenia.

Kondensator mierniczy: promień walca wewnętrznego 23 mm, odległość okładek 2 mm, objętość około 150 cm³.

Lampy katodowe „Miniwatt” Philipsa A 209 odznaczały się wielką stałością emisji, wobec czego nie wymagały długiego „wyżarzania”.

Przewodniki i przyrządy umocowane były sztywno na stołach. Przełącznik do galwanometru poruszany był z odległości dwumetrowej przy pomocy pręta szklanego. Urządzenie to, jak i urządzenie kołowrotka, miało na celu usunięcie wpływu ruchu obserwatora na pojemność obwodów.

Kondensator obrotowy został wycechowany według skali prostej (tabl. 2). W kolumnie pierwszej mamy odczytania prawdziwe (α), w drugiej zaś liczby (α'), które należy dodać do odczytań prawdziwych, aby je zamienić na odczytania proporcjonalne do pojemności.

Długość fali wynosiła około 250 m. Aby zapewnić luźne sprzężenie

T A B L I C A 2.

α	a	α	a	α	a
0	0	59,83	-0,24	119,20	+0,01
8,60	-0,07	68,30	-0,22	127,60	0,06
17,26	-0,15	76,81	-0,18	136,08	0,10
25,75	-0,26	85,33	-0,12	144,60	0,16
34,29	-0,31	93,70	-0,11	153,00	0,18
42,87	-0,24	102,12	-0,04	161,48	0,20
51,43	-0,22	110,65	-0,02	170,00	0,26

obwodów, odległość cewek była znaczna, wynosiła bowiem 1 m. Napięcie anodowe lamp wynosiło: 40 volt dla lampy wykrywającej i 36 volt dla wytwarzającej.

Czułość metody, t. zn. zmiana pojemności w jednostkach *e. s.*, powodująca przesunięcie na skali galwanometru o 1 podziałkę, wynosiła 0,001 *j. e. s./1 podz.* Dokładność odczytań na skali kondensatora obrotowego wynosiła 0,01 podz., co odpowiada 0,003 *j. e. s.* pojemności. Liczba ta właśnie jest rostrzygająca przy obliczaniu błędu na $\Delta\epsilon$. Błąd ten wynosi

$$\pm \frac{0,01}{C_0} = \pm 0,0001;$$

w procentach waha się on od 1% do 2%, w zależności od wielkości mierzonego przyrostu $\Delta\epsilon$.

3. Przebieg pomiarów.

A. Emulsje wody w oleju.

Emulsje wody w oleju sporządzane były przez wstrząsanie w kolbie wiadomej ilości oleju z dokładnie odważoną ilością wody. Emulsje takie były gruboziarniste: wielkość kropeł wynosiła od kilku do kilkudziesięciu mikronów. Daleko drobniejsze krople i stalsze emulsje otrzymywałem, używając nie czystej wody, lecz 0,1%-owego, lub 1%-owego roztworu olejanu potasu.

Natychmiast po sporządzeniu, emulsja winna być poddana pomiarowi $\Delta\epsilon$, aby, wskutek opadania kropeł, stężenie jej nie ulegało zmianie.

T A B L I C A 3.

Pomiar $\Delta\varepsilon$ dla emulsyj wody w oleju transformatorowym Nr. 2.

Nr.	δ	$\Delta\varepsilon$ zmierzone	$\Delta\varepsilon_{81}$	$\Delta\varepsilon_{\infty}$	Stężenie roztworu olejanu potasu (‰)	Średnica kropel μ
1	2	3	4	5	6	7
1	0,00076	0,0053	0,0032	0,0033	1	
2	0,00100	0,0082	0,0042	0,0044	1	
3	0,00106	0,0066	0,0044	0,0047	0,1	
4	0,00207	0,0137	0,0084	0,0091	1	2 — 60
5	0,00205	0,0114	0,0085	0,0090	0	6 — 75
6	0,00443	0,0252	0,0185	0,0196	1	

Przed pomiarem należy ochłodzić ją do temperatury pokojowej (w jakiej znajduje się kondensator mierniczy z olejem), emulsja bowiem ogrzewała się nieco podczas wstrząsania. Niewielkie już różnice temperatur oleju i emulsji mierzone były przy pomocy termooigniwa, znajdującego się wewnątrz kondensatora mierniczego, lecz one nie wpływały (w granicach błędu doświadczalnego) na przebieg pomiarów.

Podczas wstrząsania emulsji emulguje się w niej również powietrze w postaci drobnych pęcherzyków, należy więc je usunąć, nie czekając, aż się emulsja odstanie. W tym celu w naczyniu, w którym znajduje się świeżo przygotowana emulsja, zostaje rozrzedzone powietrze do ciśnienia kilku mm rtęci. wskutek czego pęcherzyki powietrza rozszerzają się i szybko uchodzą z oleju¹⁾.

Wyniki pomiarów dla emulsyj wody w oleju transformatorowym Nr. 2 (stała dielektryczna $\varepsilon_2 = 2,40$) daje tablica 3. W kolumnie 2 mamy stężenia emulsyj δ , w 3 wartości $\Delta\varepsilon$ zmierzone, w 4 $\Delta\varepsilon$ obliczone na podstawie wzoru Lorentza - Lorentza, jeśli na stałą dielektryczną wody przyjąć wartość $\varepsilon_1 = 81$:

$$\Delta\varepsilon_{81} = \frac{345,84 \delta}{83 - 78,6 \delta}; \quad (16)$$

¹⁾ Co się tyczy powietrza rozpuszczonego (zresztą bardzo obficie), to ono również częściowo uchodzi; badania, jakie autor nad kwestją tą przeprowadził (dotychczas nie opublikowane), wykazują, że powietrze rozpuszczone w oleju nie wpływa na jego stałą dielektryczną.

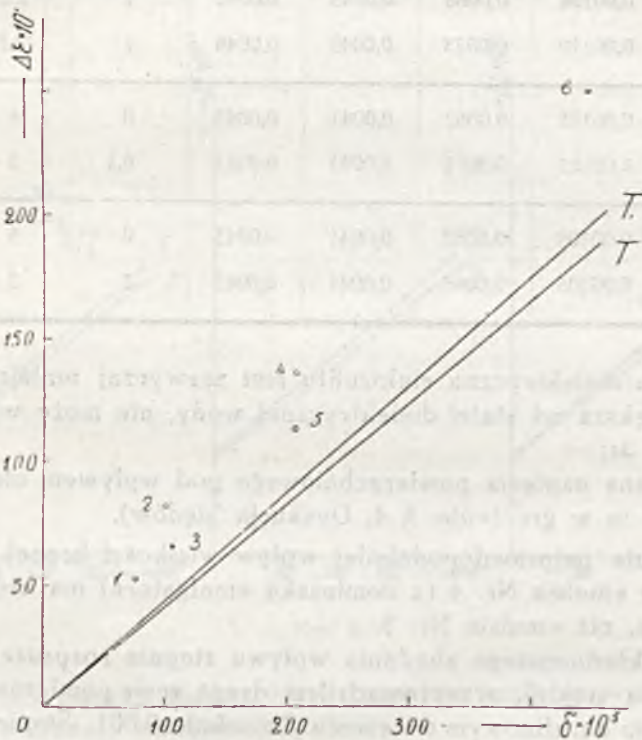
w kolumnie 5 znajdują się $\Delta\epsilon$, obliczone przy $\epsilon_1 = \infty$, t. j. w tym przypadku, gdyby kropelki posiadały stałą dielektryczną nieskończenie wielką:

$$\Delta\epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_2 + 2}{1 - \delta} \delta, \quad (17)$$

Dla tego oleju wartość ta wynosi

$$\Delta\epsilon_{\infty} = \frac{4,40}{1 - \delta} \delta, \quad (18)$$

Z tablicy tej widzimy, że wartości $\Delta\epsilon$ zmierzone są większe od obliczonych, nawet dla $\epsilon_1 = \infty$. Zależność $\Delta\epsilon$ od δ przedstawiona jest na wykresie (rys. 5). Krzywe T_1 i T dają wartości $\Delta\epsilon_{\infty}$ i $\Delta\epsilon_{\delta 1}$, obliczone



Rys. 5

na podstawie wzoru Lorenza - Lorentza. Punkty 1 — 6 dają wyniki pomiarów. Wielkość błędu zawarta jest w obrębie kółka, którym każdy punkt jest otoczony. Wszystkich tych punktów nie można umieścić na wspólnej linii, dającej zależność $\Delta\epsilon = f(\delta)$; wyraźnie na to wskazują pomiary 2 i 3, oraz 4 i 5. Wynika stąd, że $\Delta\epsilon$ zależy tu nie tylko od stężenia, lecz jeszcze od innego czynnika. Że domieszka olejanu potasu nie gra tu znacznej roli, wskazują następujące fakty:

T A B L I C A 4.

Pomiar $\Delta\epsilon$ dla emulsji wody w oleju parafinowym.

Nr.	δ	$\Delta\epsilon$ zmierzone	$\Delta\epsilon_{N1}$	$\Delta\epsilon_{\infty}$	Stężenie roztworu olejanu potasu (‰)	Średnica kropel μ
1	2	3	4	5	6	7
1a	0,00109	0,0066	0,0043	0,0045	0,1	3 — 60
1b	0,00110	0,0063	0,0043	0,0046	0,1	4 — 80
2a	0,00108	0,0068	0,0043	0,0045	1	2,5 — 45
2b	0,00110	0,0073	0,0043	0,0046	1	2,5 — 45
3	0,00105	0,0062	0,0041	0,0043	0	6 — 100
4	0,00105	0,0071	0,0041	0,0043	0,1	3 — 60
5	0,00103	0,0052	0,0041	0,0043	0	6 — 100
6	0,00105	0,0066	0,0041	0,0043	1	2 — 70

1) stała dielektryczna elektrolitu jest zazwyczaj mniejsza, lub nieznacznie większa od stałej dielektrycznej wody, nie może więc tak silnie wpłynąć na $\Delta\epsilon$,

2) zmiana napięcia powierzchniowego pod wpływem olejanu potasu nie wchodzi tu w grę (vide: § 4, Dyskusja błędów).

Pozostaje najprawdopodobniej wpływ wielkości kropeł. Kolumna 7 wskazuje, iż emulsja Nr. 4 (z domieszką emulgatora) ma krople mniejsze i $\Delta\epsilon$ większe, niż emulsja Nr. 5.

Dla dokładniejszego zbadania wpływu stopnia rozproszenia na stałą dielektryczną emulsji, przeprowadziłem drugą serję pomiarów dla emulsji wody w oleju parafinowym o stężeniu $\delta =$ około 0,001. Stopień rozproszenia zmieniłem tu, albo dodając do wody olejanu potasu, albo, dla uniknięcia ewentualnego wpływu tej domieszki na $\Delta\epsilon$, przez dłuższe, lub krótsze wstrząsanie, przy tej samej zawartości emulgatora.

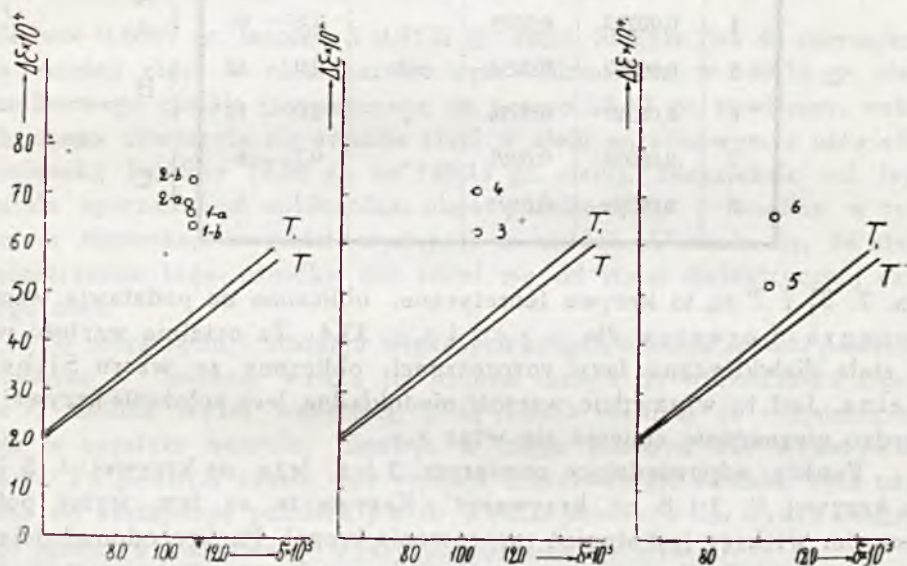
Na stałą dielektryczną oleju parafinowego otrzymałem wartość $\epsilon_2 = 2,134$. Stąd oblicza się przy pomocy wzoru (9):

$$\Delta\epsilon_{N1} = \frac{326,03\delta}{83 - 78,9\delta} \quad \text{i} \quad \Delta\epsilon_{\infty} = \frac{4,134}{1 - \delta} \quad (19)$$

Wyniki pomiarów $\Delta\epsilon$ i δ , oraz $\Delta\epsilon_{N1}$ i $\Delta\epsilon_{\infty}$ zawiera tablica 4. Ko-

lumna 7 zawiera granice, w jakich znajdują się średnice kropeł (w mikronach), oceniane przy pomocy mikroskopu. Wyniki ilustrują wykresy (rys. 6).

Z pomiarów 3, 4, oraz 5 i 6 widać, iż domieszka emulgatora zmniejsza wielkość kropeł emulsji, jednocześnie zwiększa się $\Delta\varepsilon$. Z tych dwóch czynników jednak na zwiększenie stałej dielektrycznej wpływa zmniejszenie wielkości kropeł, jak to wynika z pomiarów 1a i 1b. Tutaj większe rozproszenie osiągałem przez dłuższe wstrząsanie. To samo odnosi się i do pomiarów 2a i 2b: chociaż granice kropeł są te same, jednak emulsja 2b zawierała więcej małych kropeł, na skutek dłuższego wstrząsania. Oczywiście, że większe rozproszenie otrzymać łatwiej, do-



Rys. 6

dając do wody olejanu potasu, który zmniejsza napięcie powierzchniowe, aniżeli przez dłuższe wstrząsanie.

B. Emulsje mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym.

Fazą rozproszoną tych emulsyj była mieszanina alkoholu (etylowego) i wody, posiadająca gęstość równą gęstości oleju. Oprócz tego zostały zbadane emulsje, zawierające roztwór olejanu potasu w mieszaninie alkoholu i wody, również o gęstości równej gęstości oleju. W ten sposób zapobiegłem opadaniu kropeł. Emulsje te sporządzałem również przez dłuższe, lub krótsze wstrząsanie.

Wyniki pomiarów są zebrane w tabelicy 5; odpowiedni wykres daje

T A B L I C A 5.

Pomiar $\Delta\epsilon$ dla emulsyj mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym.

Nr.	δ	$\Delta\epsilon$ zmierzone	Obecność olejanu potasu	Średnica kropel μ
1	2	3	4	5
1	0,00108	0,0059	brak	2,5 — 25
2	0,00223	0,0104	„	3,0 — 40
3	0,00097	0,0049	„	2,8 — 60
4	0,00222	0,0109	„	2,8 — 60
5	0,00097	0,0054	jest	2,0 — 12
6	0,00227	0,0116	„	2,0 — 12
7	0,00096	0,0061	„	0,7 — 6
8	0,00224	0,0124	„	0,7 — 6

} A
} B
} C

rys. 7. T_1 i T są to krzywe teoretyczne, obliczone na podstawie wzoru Lorentza-Lorentza dla $\epsilon_1 = \infty$ i $\epsilon_1 = 33,4$. Ta ostatnia wartość jest to stała dielektryczna fazy rozproszonej, obliczona ze wzoru Silbersteina. Jest to wprawdzie wartość niedokładna, lecz położenie krzywej T bardzo nieznacznie zmienia się wraz z ϵ_1 .

Punkty, odpowiadające pomiarom 3 i 4, leżą na krzywej A, 5 i 6 na krzywej B, 7 i 8 na krzywej C. Krzywe te są tem wyżej położone, im większy jest stopień rozproszenia kropel. Punkty, odpowiadające pomiarom 1 i 2, nie leżą na wspólnej krzywej, co zgodne jest z ich różnymi granicami wielkości kropel; punkt 1 leży poniżej krzywej B, punkt 2 poniżej krzywej A. Z tej serii pomiarów wynika znów, że stała dielektryczna emulsyj rośnie wraz z rozproszeniem, niezależnie od przymieszki emulgatora.

C. Emulsje rtęci w oleju parafinowym.

Sposób sporządzania emulsyj rtęci w oleju był następujący. Rtęć rozcieramy w moździerzu z lanoliną bezwodną tak długo, aż otrzymamy zawiesinę rtęci o tak dużym rozproszeniu, że dla oka nieuzbrojonego wydawać się będzie zupełnie jednorodną. Aby wyznaczyć stężenie tej zawiesiny, należy dokładnie odważoną jej ilość rozpuścić w eterze, po odstaniu się rtęci zlać, powtórzyć tę czynność kilkakrotnie i pozostałą rtęć zważyć. Zawiesina, jakiej używałem, zawierała w 1 gr.

T A B L I C A 6.

Pomiar $\Delta\varepsilon$ dla emulsyj rtęci w oleju parafinowym.

Nr.	δ	$\Delta\varepsilon$ zmierzone
1	2	3
1	0,00192	0,0128
2	0,00106	0,0077
3	0,00020	0,0014

zaledwie 0,0869 gr. lanoliny i 0,9131 gr. rtęci. Służyła ona do sporządzenia emulsji rtęci w oleju parafinowym. Mianowicie, w 149,11 gr. oleju parafinowego zostało rozpuszczone na gorąco 27,12 gr. zawiesiny, wskutek czego utworzyła się emulsja rtęci w oleju parafinowym z niewielką domieszką lanoliny (2,58 gr. na 149,11 gr. oleju). Niezależnie od tego została sporządzona mieszanina oleju parafinowego i lanoliny w tym samym stosunku, w jakim występuje w emulsji. Okazało się, że stała dielektryczna tego ośrodka nie różni się od stałej dielektrycznej czystego oleju.

Po ostygnięciu i odstaniu większych kropeł, emulsja została poddana pomiarom $\Delta\varepsilon$, poczem wzięta jej próbka służyła do wyznaczenia stężenia δ , metodą wyżej wskazaną, z tą jednak różnicą, że rozpuszczana była w czystym benzolu. Emulsja w ciągu pomiaru nie wykazywała zmian. Po pewnym czasie, gdy emulsja częściowo się odstała, była używana do następnego pomiaru i t. d. Wyniki pomiarów dla trzech emulsyj daje tablica 6 i krzywa D wykresu poprzedniego (rys. 7).

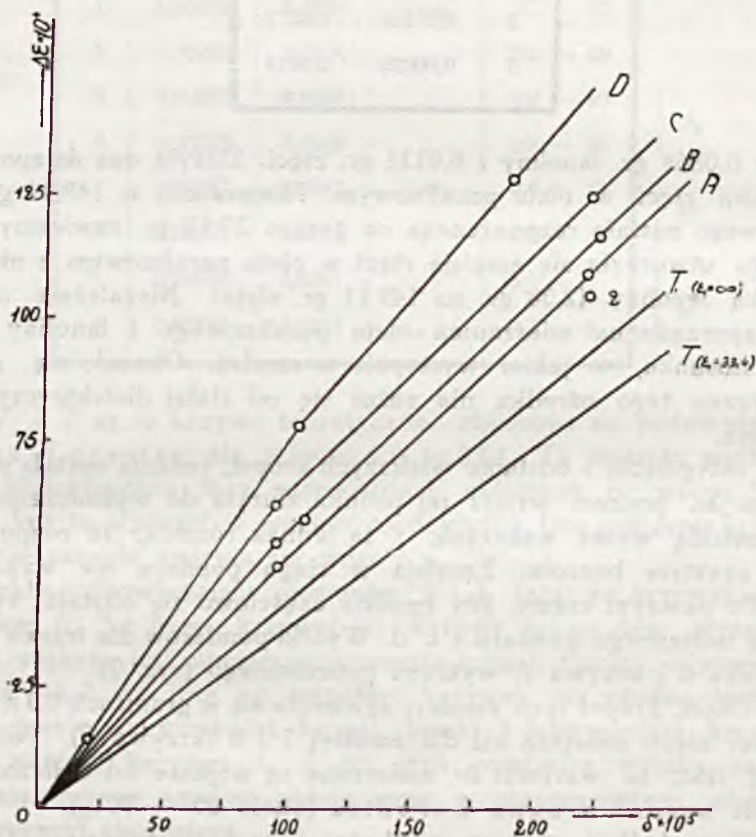
Wielkość kropeł tych emulsyj zawierała się w granicach $0,7 \mu$ — $4,0 \mu$, była więc nieco mniejsza niż dla emulsyj 7 i 8 (krzywa C). Potwierdza się tutaj fakt, że wartości $\Delta\varepsilon$ zmierzone są większe od obliczonych na podstawie wzoru Lorenza-Lorentza (około 60 — 70%).

Jeśli zaniedbać różnicę wielkości kropeł dla krzywych C i D — różnią się bowiem nieznacznie granicą górną, a większość kropeł przy starannem zemulgowaniu skupia się głównie około granicy dolnej — to z położenia krzywych C i D można wnosić o zależności $\Delta\varepsilon$ od stałej dielektrycznej ε_1 fazy rozproszonej, przy stałych δ , ε_2 i wielkości kropeł.

Powyższą zależność: $\Delta\varepsilon = f(\varepsilon_1)$ wyznaczyłem również ze wzoru Lorenza-Lorentza, kładąc $\varepsilon_2 = 2,13$ i $\delta = 0,001$. Otrzymuje się równanie

$$\Delta\varepsilon \cdot 10^4 = \frac{41,3\varepsilon_1 - 87,97}{0,999\varepsilon_1 + 2,002'} \quad (20)$$

któremu odpowiada krzywa L (rys. 8). Krzywa E daje zależność $\Delta\varepsilon = f(\varepsilon_1)$, znalezionej na drodze eksperymentalnej, przy tych samych ε_2 i δ , oraz wielkości ziaren od $0,7 \mu$ do $6,0 \mu$. Ponieważ wyznaczają ją tylko punkty: A (dla ośrodka czystego), B (dla mieszaniny alkoholu i wody) i asymptota (dla rtęci), przeto nie można jej dokładnie wykreślić¹⁾. Niemniej jednak wynika stąd, że zależność stałej dielektrycznej emulsji od stałej dielektrycznej fazy rozproszonej jest daleko silniejsza, niż daje wzór Lorenza-Lorentza.



Rys. 7

Oczywiście, że dla dokładniejszego zbadania zależności $\Delta\varepsilon$ od δ , ε_1 i wielkości ziaren, należałoby badać emulsje jednorodne, czemu na przeszkodzie stoją dotychczas niepokonane trudności doświadczalne.

¹⁾ Dla wody bowiem niema punktu, gdyż emulsyj wody w oleju o tak znacznym rozproszeniu nie udało się otrzymać.

4. Dyskusja błędów.

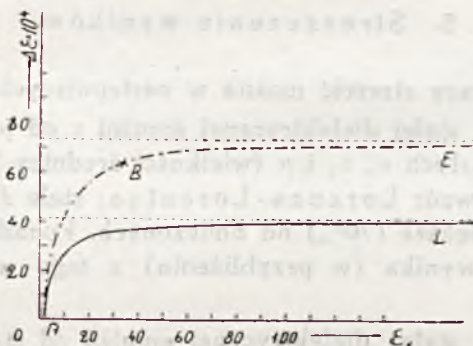
A. Błędy przy mierzeniu $\Delta\varepsilon$.

Jak już zaznaczyłem przy opisie metody, błąd na $\Delta\varepsilon$ wynosił $\pm 0,0001$ i był uwarunkowany dokładnością odczytań na skali kondensatora obrotowego. Inne źródła błędów przy mierzeniu $\Delta\varepsilon$ zostały usunięte, a więc:

1) stałość punktu zerowego zapewniły lampy katodowe A 209, nie wymagające wyżarzania,

2) nieproporcjonalność skali kondensatora obrotowego została usunięta przez wprowadzenie poprawek (tabl. 2),

3) różnica przewodnictwa oleju i emulsji pozostała bez wpływu, gdyż pomiary wykonywane były na obu gałęziach krzywej rezonansu,



Rys. 8

4) kondensator mierniczy zabezpieczony był od zmian temperatury w ciągu pomiaru; okazało się, że drobne zmiany temperatury, jakich nie można było usunąć, nie wpływały na przebieg pomiarów w granicach błędu doświadczalnego.

B. Inne źródła błędów.

1. Ze sposobu wykonywania pomiarów przyrostów $\Delta\varepsilon$ wynika, że różnice temperatur, w jakich odbywają się różne pomiary, nie wpływają na wartość $\Delta\varepsilon$. Wpływają one jednak na δ , a to wskutek niejednakowej rozszerzalności termicznej obu faz emulsji. Zmiana δ przy zmianie temperatury o Δt wyraża się wzorem

$$\Delta\delta = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) \Delta t}{1 + \alpha_2 \Delta t} \delta, \quad (21)$$

gdzie α_1 i α_2 są współczynnikami rozszerzalności objętościowej faz rozproszonej i rozpraszającej. W zakresie największych różnic temperatur, dochodzących do 5° , $\Delta\delta$ nie przekracza $0,3\%$ dla wszystkich emulsyj, co można zaniedbać wobec $1 - 2\%$ -owego błędu doświadczalnego.

2. Wraz ze zwiększaniem rozproszenia emulsji wzrasta ciśnienie, wywierane na powierzchnię kropeł, spowodowane działaniem napięcia powierzchniowego. Ciśnienie to w niektórych emulsjach bardzo znaczne, bo dochodzące dla rtęci do 10 atmosfer, dla wody do 1 atmosfery, zwiększa gęstość fazy rozproszonej, zmniejszając wobec tego δ . Jednak, jak wykazać można rachunkiem, zmniejszenie δ nie przekracza w obu przypadkach $0,006\%$, co oczywiście można zaniedbać. Jasnym jest wobec tego, że i wpływ olejanu potasu na napięcie powierzchniowe nie powoduje dostrzegalnych zmian δ .

5. Streszczenie wyników.

Wyniki tej pracy streścić można w następujących 3 punktach.

1. Zależność stałej dielektrycznej emulsji ε od jej stężenia objętościowego δ przy stałych ε_1 , ε_2 i μ (wielkości średnicy kropeł) jest daleko silniejsza niż daje wzór Lorenza-Lorentza: stałe dielektryczne zmierzone są daleko większe (70%) od obliczonych. Ponadto zależność ta nie jest linjowa, jak wynika (w przybliżeniu) z tego wzoru dla małych stężeń.

2. Zależność stałej dielektrycznej emulsji od stałej dielektrycznej fazy rozproszonej ε_1 przy stałych ε_2 , δ i μ jest również znacznie silniejsza, niż daje wzór Lorenza-Lorentza.

3. Stała dielektryczna emulsji rośnie wraz ze stopniem rozproszenia, jest więc nie tylko funkcją ε_1 , ε_2 i δ , ale ponadto wielkości kropeł μ : $\varepsilon = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta, \mu)$. Dotychczasowe poglądy tej zależności nie uwzględniały i dlatego żaden z tych wzorów nie może zdać sprawy z zachowania się emulsji w polu kondensatora.

Jeśli chodzi o wpływ niektórych czynników ubocznych na stałą dielektryczną emulsji, to wspomnieć jeszcze należy ewentualny wpływ ładunku elektrycznego kropeł. Nie wydaje mi się jednak, aby czynnik ten mógł się zaznaczać w stopniu większym w ośrodku, którego molekuly nie odznaczają się wybitnym charakterem dipolowym. Zresztą działanie tego czynnika miałoby kierunek wręcz przeciwny, aniżeli kierunek odchylenia od wzoru Lorenza-Lorentza, które opisałem w tej pracy. Następnie można się dopatrywać wpływu na stałą dielektryczną emulsji w ruchu, jaki mogą wykonywać kropełki. Dla tych względów badania

powyższe zostały rozszerzone i na emulsje w takim ośrodku, jak wazelina, której konsystencja nie zezwala na ruch kropelek. Wyniki, jakie otrzymałem, potwierdzają wyniki pracy niniejszej i wkrótce będą opublikowane.

Niechaj wolno mi będzie na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie Prof. Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu za powierzenie mi tego tematu badań, oraz za światłe kierownictwo pracą.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 11 czerwca 1928.

Arkadiusz Piekara.

O zależności stałej dielektrycznej emulsyj rtęci w wazelinie od stopnia rozproszenia.

*Über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Quecksilber-
Vaselinemulsionen vom Dispersionsgrad.*

Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Die genannten Versuche wurden darum durchgeführt, um den Einfluss der in flüssigen Emulsionen möglichen sog. „Nebenprozesse“ zu vermeiden. Hier gehören: die Bewegung der Kügelchen, ihre elektrische Ladung, die eine Doppelschicht bildet u.s.w. In flüssigen Emulsionen ist dadurch eine gewisse Gleitfähigkeit zwischen dem Korn und der äusseren Belegung der Doppelschicht möglich, die imstande ist, die *D. K.* der Emulsion zu vergrössern. Die Wahrscheinlichkeit der Entstehung dieser Erscheinung, als auch vieler anderer „Nebenprozesse“ ist in Vaselinemulsionen laut § 6 (Diskussion der Ergebnisse) sehr gering.

Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser die Emulsionen von Quecksilber in Vaseline, dessen Volumenkonzentration 0,01 — 0,03 betrug, folglich sollte hier, den Ergebnissen von John (Anm. 2, S. 341) gemäss, die Lorenz-Lorentzsche Formel anwendbar sein.

2. Beschreibung der Methode.

Es wurde dieselbe Methode, die in der vorigen Arbeit benutzt war, angewandt. Der Unterschied liegt nur in der Verwendung eines anderen Messkondensators (Fig. 1a). In diesem ist die Platte *C* als die eine, die Decke *P* als die zweite Belegung gebraucht worden. Seine Gebrauchsschaltung stellt die Fig. 1b dar. Die Differenz $\Delta\epsilon$ zwischen der *D. K.* der Emulsion (ϵ) und der des reinen Dispersionsmediums (ϵ_2) wird experimentell mit Hilfe der Formel (3) bestimmt. In dieser bezeichnen C^e

und C_w die Kapazitäten des mit der Emulsion, oder mit Vaseline gefüllten Messkondensators; C_0 ist die sog. „nützliche Kapazität“ des Messkondensators, d. h. dieser Teil seiner Kapazität, den man durch die $D. K.$ des erfüllenden Mediums multiplizieren muss, um den vollen Wert der Kapazität zu erhalten. Man bestimmt sie aus den Gleichungen (2). Die gemessenen $\Delta\varepsilon$ -Werte vergleicht man mit den berechneten, indem man in der Lorenz-Lorentz'schen Formel $\varepsilon_1 = \infty$ setzt.

3. Herstellug der Vaselineemulsionen und Füllung des Messkondensators

Die Emulsionen wurden durch Zerreiben des Quecksilbers mit Vaseline hergestellt (sog. Emulsionen in Vaseline *A*). Die Grösse des Durchmessers der Quecksilberkügelchen schwankt zwischen 12μ — 300μ . Feinere Emulsionen wurden bei Verwendung des wasserfreien Lanolins als Emulgator hergestellt (sog. Emulsionen in Medium *B*). Ihre Kügelchengrösse schwankt zwischen $0,8\mu$ — 11μ . In demselben Medium wurden zum Vergleich der Resultate grobkörnige (6μ — 150μ) Emulsionen hergestellt.

Die Füllung des Messkondensators ist sehr mühsam. Die Hauptschwierigkeit des Füllens beruht auf der Beseitigung der durch das Reiben im Dispersionsmedium emulgierten Luft. Diese wird, unter vermindertem Luftdruck, durch Beleuchtung der Emulsionsoberfläche mit einem schmalen Lichtbündel einer Bogenlampe entfernt. Diese Tätigkeit dauert von 1 bis 3 Tage. Nach der Befreiung der Emulsion von der enthaltenen Luft wird der Kondensator mit dem Deckel *P* geschlossen. Um keine Luft zwischen dem untersuchten Medium und dem Deckel zu lassen, wurde der letztere etwas erwärmt und schräg aufgelegt (Fig. 2). Nach dem Temperatúrausgleich kann man die Messungen ausführen. Alle Messungen wurden für die gegebene Emulsion einigemal unter Berücksichtigung der von Temperaturdifferenzen herrührenden Korrektur ausgeführt. Der Messfehler von $\Delta\varepsilon$ betrug $\pm 0,003$, das ist ungefähr 1 — 2 Proz.

4. Die Ergebnisse der Messungen.

A. Emulsionen von Quecksilber in Vaseline *A*.

Die Messergebnisse enthält die Tab. 1 und Fig. 3. Die durch die Linie *D* wiedergegebene Abhängigkeit $\Delta\varepsilon$ von δ ist linear; *T* ist die theoretische Linie.

B. Emulsionen von Quecksilber im Medium B (feinkörnig).

Die Messergebnisse sind durch die Tab. 2 und Fig. 4 (Linie D') wiedergegeben. Die Verteilung der Kügelchengrösse im Intervall $0,8 \mu - 11 \mu$ gibt die Tab. 3 wieder. Die Ergebnisse sind wieder ähnlich: die gemessenen $\Delta\varepsilon$ -Werte sind grösser als die berechneten.

C. Emulsionen von Quecksilber im Medium B (grobkörnig).

Die Messresultate stellen die Tab. 4 und Fig. 4 (Linien D und D') dar. Ausser den genannten Ergebnissen zeigt es sich auch hier, dass die $D. K.$ mit steigendem Dispersionsgrad anwächst. Man sieht dies deutlich beim Vergleich der Linien D'' , D und D' und auch in den tabellarischen Zusammenstellungen (Tab. 4 bis 7).

5. Diskussion der Messfehler.

Die Messfehler der Resonanzmethode und ihre Beseitigung sind im voriger Arbeit beschrieben worden. Ausserdem hat der Verfasser mit Hilfe der entsprechenden Messungen mit Vaseline geprüft, dass bei Anwendung der im § 3 vorgeschlagenen Methode die ganze Luft aus der Vaseline entfernt wurde. Weiter zeigte es sich, dass Quecksilber mit Vaseline keine Verbindungen, welche die $D. K.$ beeinflussen können bildet.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Der Verfasser gelangte zur Einsicht, dass in Vaselineemulsion von Quecksilber die „Nebenprozesse“, die auf die $D. K.$ der Emulsionen einen Einfluss ausüben können, keinen Platz haben. Es folgt daraus, dass die Ursachen der Ungültigkeit der Formeln in nicht hinreichender Entwicklung der bisherigen Theorien liegen.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient die Rolle der elektrischen Ladung der Kügelchen. Es ist möglich, dass in flüssigen Emulsionen die elektrische Ladung auf die das Kügelchen umgebenden Dipole einen richtenden Einfluss ausübt und auf solche Weise die $D. K.$ der Emulsion vermindert. Nach Obigem kann man die gemessenen $\Delta\varepsilon$ -Werte in folgender Formel darstellen: $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_m - \Delta\varepsilon_d$. $\Delta\varepsilon_m$ bedeutet hier einen Zuwachs der $D. K.$, welcher durch das Vermischen der beiden Phasen, von der die eine, die höhere, die andere die niedrigere $D. K.$ besitzt, entsteht (der „Mischungseffekt“). Dagegen ist $\Delta\varepsilon_d$ eine, von der Wirkung der elektrischen Ladung herrührende Veränderung der $D. K.$ (der „Dipoleffekt“). Es hat den Anschein, dass dieser Effekt in Vaselineemulsionen, wegen

ihrer beträchtlichen inneren Reibung, nicht stattfinden kann (daher $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_m$). In den Ölemulsionen ist er indessen möglich. Die Gerade M (die analog zu den Vaselineemulsionen berechnet ist) stellt die Abhängigkeit $\Delta\varepsilon_m$ von δ dar (Fig. 5). E ist eine Kurve, die für die Emulsionen von Quecksilber in Parafinöl nach experimentellen Werten ($\Delta\varepsilon$) gezeichnet ist. Die Abhängigkeit der Differenz $\Delta\varepsilon_m - \Delta\varepsilon_d$, oder $\Delta\varepsilon$ von δ gibt die Kurve D wieder. Der Dipoleffekt wächst also mit wachsender Zahl der Kügelchen, wie man das leicht vorhersehen konnte. Das oben Gesagte gilt auch für die anderen Ölemulsionen. Dieser Effekt vergrößert sich mit wachsendem Dispersionsgrad, wie man leicht aus der verschiedenen Grösse der Brechung der Linien A , B und C (Fig. 7 der vorigen Arbeit) sehen kann.

7. Ergebnisse.

1. Die gemessenen Werte der $D. K.$ der Emulsionen von Quecksilber in Vaseline sind um ca. 100 Proz. höher, als die aus der Lorenz-Lorentz'schen Formel berechneten.

2. Die $D. K.$ hängt von dem Dispersionsgrad ab: sie wächst mit sinkender Grösse der Kügelchen.

3. Der Verfasser hat in der „Diskussion“ nachgewiesen, dass alle möglichen „Nebenprozesse“ in dem Vaselineemulsionen keinen merklichen Einfluss auf die $D. K.$ ausüben.

4. Aus den Ergebnissen der vorigen und gegenwärtigen Arbeit kam der Verfasser zur folgender Anschauung über die Rolle der elektrischen Ladung der Kügelchen in den flüssigen Emulsionen: die elektrische Ladung übt eine richtende Wirkung auf die Dipolmoleküle der Flüssigkeit aus und erniedrigt auf solche Weise ihre $D. K.$ Die Erniedrigung ist im Falle der Ölemulsionen sehr klein, nämlich der Grössenordnung 10^{-3} . Eine ähnliche Rolle spielt die elektrische Ladung der Kügelchen in dem kolloidalen Lösungen, dort aber ist dieser Effekt beträchtlich grösser (z. B. die $D. K.$ des Au-hydrosols beträgt 60, siehe Anm. 6, S. 317 der vorigen Arbeit).

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 11 Juni 1928.

1 Wstęp.

Poprzednie moje badania nad stałą dielektryczną emulsyj ciekłych¹⁾ wykazały między innymi, że stała dielektryczna emulsji zależy od stopnia rozproszenia: wzrasta, gdy krople fazy rozproszonej maleją. Zależności tej nie uwzględnia żaden z istniejących wzorów na stałą dielektryczną mieszanin. Nasuwa się tu jednak wątpliwość, czy zależność ta, oraz odstępstwa od wzoru Lorenza - Lorentza nie są wynikiem pewnych procesów ubocznych, jakie mogą zachodzić w badanych dotychczas emulsjach. Zaliczyć tu można ustawiczny ruch kropelek emulsji, lub np. istnienie elektrycznych warstw podwójnych, otaczających każdą kuleczkę; jeśli weźmiemy pod uwagę, że warstwy te mogą przesuwać się w polu elektrycznym kondensatora, to spowodowałoby to zwiększenie stałej dielektrycznej emulsji. Obu wpływów unika się przez zastosowanie do badań zawiesin w ośrodkach stałych. W tym celu wykonywane były próby z zawiesinami wody w kalafonji, trudności doświadczalne jednak nie pozwoliły na ich rozwinięcie. Ze względu na technikę pomiarów użyłem do badań zawiesin rtęci w wazelinie, która, choć nie jest ośrodkiem *par excellence* stałym, jednak dzięki wielkiemu tarciu wewnętrznemu, nadaje się dość dobrze do badania tego zagadnienia (vide: § 6, Dyskusja wyników).

Stałą dielektryczną mieszanin niejednorodnych badał John²⁾ w celu sprawdzenia wzoru Wienera. Używał on mieszanin ciał stałych z powietrzem, wykonanych w ten sposób, iż na jednej z płyt kondensatora płaskiego ułożone były prawidłowo półkulkki mosiężne (używał też innych). Odległość płyt była taka, że przez odbicie w nich, jak w zwierciadle, tworzył się w przestrzeni układ kulek, ułożonych prawidłowo. Pomiaru stałej dielektrycznej takich „sztucznych“ mieszanin wykazały, że we wzorze Wienera

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + u} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + u} \quad (1)$$

liczba u zależy od stężenia objętościowego δ fazy rozproszonej: u maleje wraz z malejącym δ i dla $\delta \approx 0,1$ przyjmuje wartość 2. Wzór Wienera przechodzi wtedy we wzór Lorenza - Lorentza.

Stosując do badań emulsję rtęci w wazelinie o stężeniu od 0,01 do 0,03, przekonałem się, że wzór Lorenza - Lorentza nie sprawdza się, a nawet odstępstwa są większe, niż dla emulsyj ciekłych, przekraczają

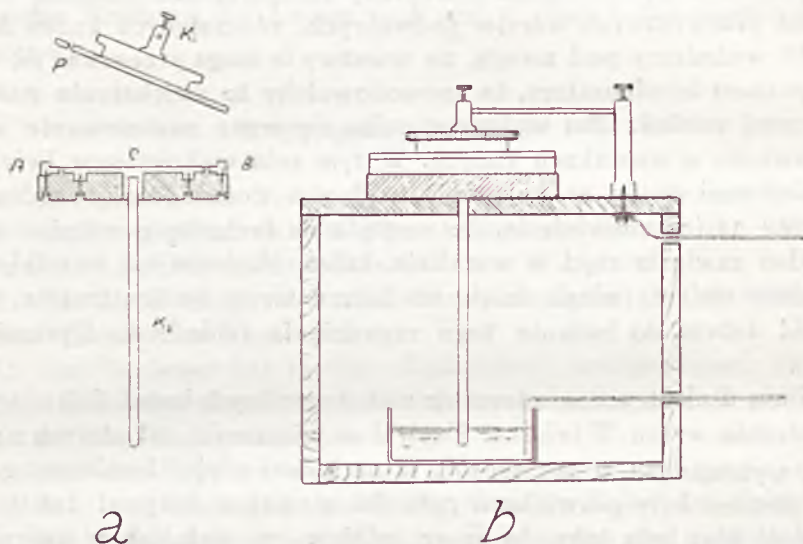
¹⁾ A. Pie kara: O stałej dielektrycznej emulsji wody i rtęci w oleju, Spraw. i Prace Pol. Tow. Fiz., artykuł poprzedzający w tym zeszycie.

²⁾ W. John, Annalen d. Phys., 55, p. 299, 1918.

bowiem 100%; wartość u musiałaby wówczas dochodzić do 6. Następnie nie znalazłem, aby odstępstwa te (wraz z nimi i u) malały wraz z malejącym stężeniem δ , jak to ma miejsce w mieszaninach Johna. Zaznaczyć wypada, iż najważniejsze różnice pomiędzy mieszaninami Johna, i emulsjami badanymi przezemnie (oprócz różnicy w jakości ośrodka) były następujące:

1. w pierwszych — ułożenie ziaren było prawidłowe, w drugich — bezładne,

2. wielkość kulek w mieszaninach Johna była rzędu milimetrów, t. j. tego samego rzędu, co odległość płyt kondensatora, natomiast w emuls-



Rys. 1

jach moich rzędu mikronów, podczas gdy odległość płyt w kondensatorze mierniczym wynosiła 2 mm.

W pracy tej pozatem została zbadana zależność stałej dielektrycznej emulsji od stopnia rozszania (rozproszenia) kropelek rtęci. Zostały potwierdzone wyniki, otrzymane dla emulsyj ciekłych: stała dielektryczna rośnie, gdy krople maleją. Wynika stąd, że wraz ze zwiększeniem wielkości kropeł zmniejszają się odstępstwa od wzoru Lorentza - Lorentza (przy zawsze małym stężeniu δ). Wniosek ten ekstrapolowany do wielkości średnicy kropeł, rzędu milimetra, usprawiedliwiałby rozbieżność pomiędzy wynikami Johna a mojemu.

2. Opis metody.

Do pomiarów stałej dielektrycznej tych emulsyj używałem tej samej metody rezonansowej, co w pracy poprzedniej (l. c.). Różnica polegała tylko na zmianie kondensatora mierniczego.

Kondensator ten (rys. 1a) składa się z mosiężnej płytki C , umocowanej na krążku ebonitowym; płytkę okala pierścień mosiężny AB z wyższymi o 2 mm brzegami; do niego dopasowana jest szczelnie pokrywa P , zaopatrzona w zacisk K_1 . Jedną okładkę tego kondensatora stanowi płytka C wraz z pręcikiem K_2 , drugą pokrywa wraz z pierścieniem AB . Kondensator umieszcza się na stoliku ebonitowym, jak wskazuje rys. 1b. Doprowadzenie do pokrywy uskutecznią pręcik, wsuwany do zacisku K_1 , doprowadzenie do płytki C naczynko z rtęcią, w której zanurza się pręcik K_2 . Wszystkie części metalowe kondensatora są niklowane, ze względu na niszczące działanie rtęci, znajdującej się w badanych emulsjach. Napełnianie kondensatora emulsją, lub wazeliną jest kłopotliwe, ze względu na trudność usunięcia powietrza z kondensatora i opisane będzie dalej (§ 3).

Pojemność całkowita (C) kondensatora mierniczego składa się z dwóch części: pojemności „użytecznej” (C_0), którą należy pomnożyć przez stałą dielektryczną ciała, wypełniającego kondensator, oraz pojemności „nieużytecznej” (K), własności tej nie posiadającej. Jeśli przez C_w oznaczyć pojemność kondensatora, napełnionego wazeliną o stałej dielektrycznej ϵ , to mamy 2 równania

$$\begin{aligned} C &= K + C_0, \\ C_w &= K + \epsilon C_0, \end{aligned} \quad (2)$$

z których wyznaczyć można C_0 . W tym celu zostały wykonane przy pomocy tegoż kondensatora pomiary z wazeliną (t. zw. „A”), której stała dielektryczna została zmierzona przy pomocy innego kondensatora. Otrzymało się w ten sposób liczby następujące:

stała dielektryczna wazeliny A	$\epsilon = 2,20$,
pojemność użyteczna kondensatora mierniczego . . .	$C_0 = 43,03$,
„ całkowita „ „	$C = 80,15$.

Ostatnie dwie liczby wyrażone są w podziałkach skali kondensatora obrotowego, służącego do pomiarów pojemności.

W pracy tej, podobnie jak w poprzedniej, wyznaczyłem $\Delta\epsilon$, to jest różnicę pomiędzy stałą dielektryczną emulsji (ϵ_1) i stałą dielektryczną czystego ośrodka (ϵ_2). Wartość $\Delta\epsilon$ wyznaczamy na podstawie wzoru

$$\Delta\varepsilon = \frac{C_e - C_w}{C_0}, \quad (3)$$

gdzie C_e oznacza pojemność całkowitą kondensatora mierniczego, wypełnionego emulsją (C_w , C_0 —jak wyżej). Wartości $\Delta\varepsilon$ zmierzone porównywane są z obliczonymi na podstawie wzoru Lorenza - Lorentza, który w tym przypadku (stała dielektryczna fazy rozproszonej $\varepsilon_1 = \infty$) przybiera postać

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} (1 - \delta) + \delta, \quad (4)$$

gdzie stężenie δ jest stosunkiem łącznej objętości fazy rozproszonej do objętości całej emulsji. Z wzoru tego wyznaczamy zmianę stałej dielektrycznej $\varepsilon - \varepsilon_2$, którą oznaczamy przez $\Delta\varepsilon_\infty$:

$$\Delta\varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_2 + 2}{1 - \delta} \delta. \quad (5)$$

3. Sporządzanie emulsyj i napełnianie kondensatora mierniczego.

Emulsje wytwarzałem w dwóch rodzajach ośrodków: w zwykłej wazelinie białej, oraz w pewnej mieszaninie, złożonej głównie z wazeliny, ponadto z oleju parafinowego i lanoliny (p. niżej); dla odróżnienia pierwszy z tych ośrodków oznaczam literą „A”, drugi literą „B”.

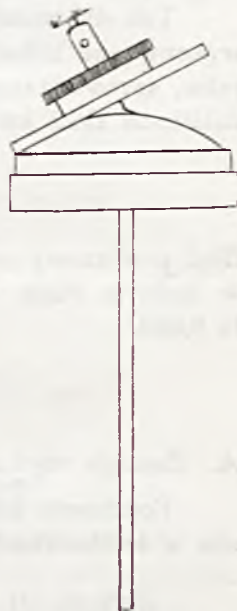
Początkowo zostały poddane pomiarom emulsje gruboziarniste, wytwarzane przez rozcieranie w moździerzu rtęci z wazeliną A. Wielkość kropeł rtęci zawarta była w granicach od 12 μ do 300 μ . Stężenie δ emulsyj wyznaczane było w sposób następujący: odważoną niewielką ilość emulsji rozpuszczano w eterze, a po opadnięciu kropeł rtęci usuwano eter wraz z rozpuszczoną w nim wazeliną. Po kilkakrotnym powtórzeniu tej czynności i wysuszeniu pozostałej rtęci, ważono ją i obliczano objętość obu faz: rtęci v_1 i wazeliny v_2 , a stąd otrzymuje się: $\delta = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$.

Aby zbadać zależność stałej dielektrycznej emulsji od stopnia rozproszenia, należy wykonać pomiary z emulsjami o mniejszych kroplach. Okazało się jednak, że w wazelinie A nie można otrzymać drobniejszych kropeł, nawet przez bardzo długie rozcieranie. Zastosowałem więc inny sposób: użyłem lanoliny bezwodnej, jako emulgatora. W lanolinie z łatwością otrzymuje się, również przez rozcieranie, emulsję rtęci o wielkim nawet stężeniu i nader drobnych ziarnach. Do rozcieńczenia takiej emulsji służył ośrodek, składający się ze 100 gr. wazeliny i 50 cm³ oleju

parafinowego, co, stopione razem, dawało po zastygnięciu masę, przypominającą miękką wazelinę. Dokładnie odważona ilość emulsji rtęci w lanolinie rozcierana była z określoną ilością tej mieszaniny, skutkiem czego powstała emulsja rtęci w ośrodku, składającym się z wazeliny, oleju parafinowego i lanoliny. Mieszanina ta (nazwana dla krótkości ośrodkiem *B*) została sporządzona osobno z tych samych składników, wchodzących dokładnie w tym samym stosunku, a to w celu zmierzenia jej stałej dielektrycznej. Wielkość kropeł tych nowych emulsyj wynosiła od $0,8 \mu$ do 11μ . W tym samym ośrodku zostały sporządzone emulsje o większych kroplach, przez rozcieranie rtęci bezpośrednio w ośrodku *B*; podczas rozcierania chłodzony był on lodem, gdyż rtęć wówczas łatwiej się emulgowała. Wielkość kropeł tych emulsyj wahała się w granicach od 4μ do 80μ i od 6μ do 150μ .

Jedną z najważniejszych czynności, ze względu na dokładność pomiarów, było napełnianie kondensatora mierniczego badaną emulsją. Jeśliby bowiem wewnątrz emulsji zostały pęcherzyki powietrza, to sprawiłoby to, że wartość mierzona $\Delta \varepsilon$ byłaby mniejsza, niż w rzeczywistości. Napełnianie więc wymagało wielu zabiegów i trwało od jednego do trzech dni. ¶

Przedewszystkiem kondensator (bez przykrywy) zostaje napełniony emulsją, w znacznym nadmiarze, tak, iż jej powierzchnia swobodna jest wypukła. Następnie umieszcza się pod kloszem próżniowym i usuwa powietrze, którego w emulsji jest dość dużo, gdyż emulgowało się w niej podczas rozcierania. Teraz więc część tego powietrza uchodzi, część zaś pozostaje, tworząc na powierzchni emulsji pęcherzyki. Powietrze z nich usuwa się przez nagrzewanie pod próżnią wąskim stożkiem świetlnym z lampy łukowej. Następnie, wyjąwszy kondensator z pod klosza, wygładza się powierzchnię zawiesziny cienką blaszką, umieszcza się go znów pod kloszem i powtarza powyższe czynności tak długo, aż emulsja zupełnie będzie pozbawiona powietrza. Poznaje się to po tem, że przy nagłym wpuszczeniu powietrza do klosza powierzchnia emulsji nie zapada się, co ma miejsce, jeśli powietrze z niej nie zostało całkowicie usunięte; ponadto, po kilkunastogodzinnem pozostawianiu w próżni, na powierzchni emulsji więcej pęcherzyków tworzyć się nie powinno. Przed powtórzeniem ostatniego zabiegu powierzchnia emulsji zostaje wygładzona nietylko przy pomocy



Rys. 2

blaszki, ale i przez szybkie przesunięcie przez nią płomienia palnika bunsenowskiego.

Aby zamknąć pokrywą w ten sposób napełniony kondensator, należy pokrywę słabo ogrzać i przykryć nią kondensator, przyciskając ją ukośnie, jak wskazuje rys. 2. Wówczas tuż pod pokrywą, stapia się nieco substancji i przy dalszem dociskaniu akt stykania się pokrywy z emulsją odbywa się w środowisku cieczy. Pokrywa oczywiście musi być tak słabo ogrzana, aby zaledwie cienka warstewka emulsji uległa stopieniu. W ten sposób unika się zamknięcia powietrza w kondensatorze. Po nałożeniu pokrywy nie dociska się jej, gdyż po ostygnięciu wtargnęłoby do kondensatora powietrze. Należy więc ją ostudzić eterem, potem docisnąć. Nadmiar emulsji zostaje usunięty, a kondensator obmyty benzyną. Zostawia go się wreszcie w pudełku do następnego dnia, w celu ustalenia równowagi temperatury i wówczas dopiero może służyć do pomiarów.

Aby móc obliczyć $\Delta\varepsilon$, należy zmierzyć jeszcze pojemność kondensatora wypełnionego wazeliną (ewentualnie ośrodkiem *B*). W tym celu kondensator wypełnia się roztopioną wazeliną tak, aby powierzchnia jej była wypukła. Gdy się zestali, zamyka się kondensator pokrywą, jak w przypadku emulsji.

Tak dla wazeliny, jak i dla każdej emulsji, pomiary pojemności były wykonywane kilkakrotnie i, uwzględniając poprawkę na różnicę temperatur, sprowadzano je do temperatury 20°C. Poprawka ta wynosiła w podziałkach skali kondensatora obrotowego

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -0,1 \frac{\text{podz.}}{\text{stop.}} \quad (6)$$

Błąd pomiarowy przy mierzeniu przyrostów $\Delta\varepsilon$ wahał się od 1 do 3‰, w żadnym razie wartość bezwzględna błędu na $\Delta\varepsilon$ nie przekraczała 0,003.

4. Wyniki pomiarów.

A. Emulsja rtęci w wazelinie A.

Pojemność kondensatora mierniczego napełnionego wazeliną wynosiła w temperaturze 20°C

$$C_w = 133,93$$

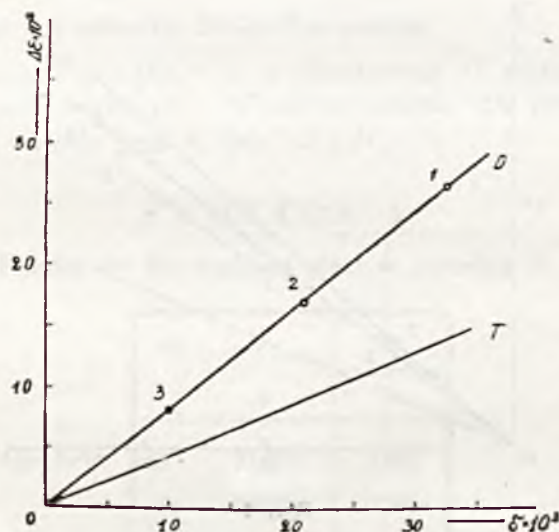
(w podziałkach skali kondensatora obrotowego). Mierząc pojemności tegoż kondensatora, napełnionego badaną emulsją (C_e), sprowadzając je do tej samej temperatury (§ 3, (6)) i korzystając ze wzoru (3), obliczamy $\Delta\varepsilon$. Wyniki pomiarów dla rtęci w wazelinie A zawiera tablica 1. Liczby te wykazują, że odstępstwa od wzoru Lorenza - Lorentza docho-

T A B L I C A 1.

Pomiar $\Delta\epsilon$ zawiesiny rtęci w wazelinie A.

Nr.	δ	$\Delta\epsilon$ zmierzone	$\Delta\epsilon_{\infty}$
1	2	3	4
1	0,0323	0,265	0,139
2	0,0100	0,081	0,042
3	0,0209	0,169	0,089

dzą do 100%. Wyniki te przedstawione są na wykresie (rys. 3): punkty 1, 2 i 3, przedstawiające dane doświadczalne, leżą na linii prostej D ; T jest to krzywa teoretyczna. Błąd pomiarowy nie wychodzi poza granice kółka, otaczającego każdy punkt. Oto bliższe dane, dotyczące emulsyj rtęci w wazelinie A:



Rys. 3

gęstość wazeliny A $d = 0,8650$ ($t = 22,4^\circ\text{C}$),
 stała diel. " " $\epsilon_2 = 2,20$,
 średnica kropeł emulsji . . $12\mu - 300\mu$.

B. Emulsje rtęci w ośrodku B—drobnoziarniste.

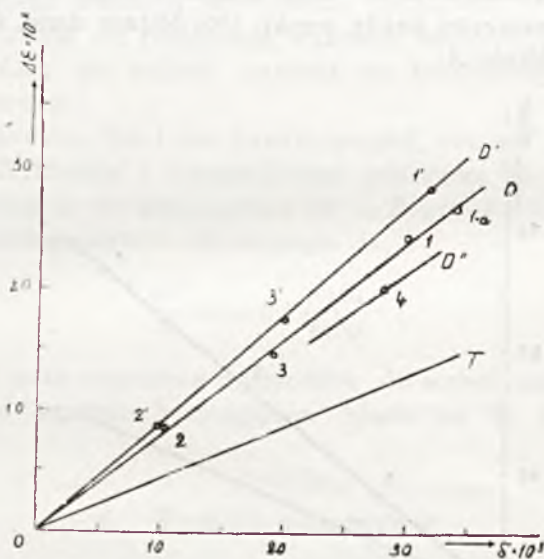
Wyniki pomiarów dla emulsyj drobnoziarnistych daje tablica 2, oraz

T A B L I C A 2.

Pomiar $\Delta\epsilon$ dla zawiesiny rtęci w ośrodku B .

Nr.	δ	$\Delta\epsilon$ zmierzone
1	2	3
1'	0,03174	0,283
2'	0,00976	0,087
3'	0,02002	0,175

wykres (rys. 4, linja D'). Ponadto, dla porównania stałej dielektrycznej zmierzonej i obliczonej, na wykresie naznaczona jest krzywa teoretyczna T .



Rys. 4

Bliższe dane, dotyczące ośrodka B , a służące do obliczenia δ , oraz krzywej T , są następujące:

gęstość ośrodka B . . . $d = 0,8685$ ($t = 22,2^\circ C$),
stała diel. " " . . . $\epsilon_2 = 2,25$.

Wielkość kropeł, jak wyżej wspomniano, zawarta była w granicach od $0,8\mu$ do 11μ . Przedział ten został podzielony na kilka części i w każdym podprzedziale została obliczona procentowa zawartość kropeł (przy

pomocy mikroskopu). Dla emulsyj 1', 2' i 3' wielkość średnicy kropeł (μ) podaje tablica 3.

T A B L I C A 3.

Rozkład wielkości kropeł emulsyj 1', 2' i 3'.

μ	%
0,8 — 2,8	71
2,8 — 5,6	26
5,6 — 8,5	2
8,5 — 11,0	1

Dane te wykazują, iż najwięcej kropli skupia się koło granicy dolnej (0,8 μ - 2,8 μ).

C. Emulsje rtęci w ośrodku B—gruboziarniste.

W tym samym ośrodku, t. j. w mieszaninie B, zostały sporządzone emulsje o ziarnach większych. Wynik pomiarów dla tych emulsyj daje tablica 4, oraz wykres (rys. 4, linie D i D').

T A B L I C A 4.

Pomiar $\Delta\epsilon$ dla emulsyj rtęci w ośrodku B.

Nr.	δ	$\Delta\epsilon$ zmierzone
1	2	3
1	0,02985	0,242
1a	0,03393	0,266
2	0,01028	0,085
3	0,01912	0,146
4	0,02803	0,200

Granice wielkości średnicy kropeł tych emulsyj i ich rozkład procentowy wewnątrz przedziału podają tablice 5 i 6.

Porównywując linie D i D', dochodzimy do wniosku, że stała die-

TABLICA 5.

Rozkład wielkości kropeł emulsyj
1, 1a i 2

μ	%
4 — 12	32
12 — 36	47
36 — 60	14
60 — 80	7

TABLICA 6.

Rozkład wielkości kropeł
emulsji 3.

μ	%
6 — 12	17
12 — 36	40
36 — 60	33
60 — 80	10

lektryczna emulsji jest tem większa, im większe jest jej rozproszenie. Do tego samego wniosku prowadzi porównanie linii D i D' , stała dielektryczna emulsji 4 jest mniejsza, lecz i krople rtęci, jakie zawiera, są większe, jak wskazuje tablica 7 w porównaniu z tablicą 5. Tem samem tłumaczy się fakt, iż punkt 3 leży nieco poniżej linii D ; emulsja 3 zawiera bowiem większy procent kropeł większych (tablica 6.), aniżeli emulsje 1, 1a i 2 (tablica 5).

T A B L I C A 7.

Rozkład wielkości kropeł emulsji 4.

μ	%
6 — 12	13
12 — 36	54
36 — 60	18
60 — 120	10
120 — 150	5

5. Dyskusja błędów.

Błędy, popełniane przy mierzeniu $\Delta\varepsilon$, oraz ich usunięcie omawiane były w pracy poprzedniej¹⁾. Tutaj należy uwzględnić jeszcze błędy, ma-

1) l. c. § 4.

jące źródło w niedostatecznym usunięciu powietrza przy napełnianiu kondensatora mierniczego emulsją; zmieniają one mierzoną wartość $\Delta\epsilon$ nie więcej, jak o $\pm 0,003$, co było zaznaczone w § 3. Błąd ten znajduje się na wykresach w granicach kólek, otaczających punkty pomiarów.

Z innych źródeł błędów należy wymienić:

1. Wpływ na stężenie δ napięcia powierzchniowego na granicy obu faz, który zwiększa się wraz ze zmniejszeniem wielkości kropeł, można zaniedbać, gdyż różnice stąd pochodzące nie przewyższają setnej części procentu¹⁾.

2. Wpływ zmian temperatury na wartość δ można również zaniedbać, co wynika z odpowiedniego rachunku¹⁾.

3. Wpływ zmian temperatury na pojemność napełnionego kondensatora został uwzględniony i wprowadzona odpowiednia poprawka (p. § 3).

4. Ponieważ nasuwa się wątpliwość, czy wszystkie powietrze zostaje usunięte z kondensatora mierniczego przez zastosowanie metody, podanej w § 3, przeto zostało wykonane doświadczenie sprawdzające. Kondensator został napełniony raz wazeliną na gorąco (więc ciekłą), drugi raz metodą, stosowaną dla emulsyj. Pojemności jego okazały się — w granicach błędu doświadczalnego — te same, co wskazuje, że metoda usuwania powietrza jest wystarczająca.

5. Została zmierzona stała dielektryczna wazeliny czystej i wazeliny, powstałej z emulsji po opadnięciu kropeł rtęci (na gorąco). Chodziło bowiem o przekonanie się, czy rtęć, działając przypuszczalnie na wazelinę, nie tworzy z nią jakiegoś chemicznego połączenia, mogącego wpływać ze swej strony na stałą dielektryczną ośrodka. Okazało się jednak, że stałe dielektryczne w obu przypadkach są jednakowe.

6. Dyskusja wyników.

Wobec wyników doświadczeń, opisanych w tej pracy, powstaje szereg zagadnień. Przedewszystkiem, czemu mamy przypisać odstępstwa od wzoru Lorenza - Lorentza, oraz wyraźną zależność stałej dielektrycznej emulsyj od stopnia rozproszenia? Czy możemy wreszcie uważać to za wynik pewnych procesów, jakie się odbywają w polu kondensatora wewnątrz badanych emulsyj, jak to ma miejsce np. w przypadku stałej dielektrycznej roztworów koloidalnych i t. p.? W toku tej pracy nabrałem przekonania, że tak nie jest: wykazałem w § 4 pracy poprzedniej (l. c.) i w § 5 pracy niniejszej, że wspomniane tam procesy uboczne (rozpatrywane przy omawianiu błędów) nie wpływają w sposób uchwytyny na

¹⁾ l. c.

stałą dielektryczną emulsyj, mogą być przeto pominięte. Do nich przedewszystkiem należą: wpływ napięcia powierzchniowego na granicy obu faz, ewentualne reakcje chemiczne pomiędzy składnikami emulsyj, oraz ruchy kropelek, istniejące w emulsjach ciekłych, poprzednio przezemnie badanych, a prawie całkowicie zahamowane w emulsjach wazelinowych.

Pozostają do omówienia procesy natury elektrycznej. Przedewszystkiem wpływ ładunku kropelek. Jest do pomyślenia, że naładowane kulki mogą drgać w takt przemennego pola elektrycznego, jeśli znajdują się w ośrodku ciekłym, lub gazowym. Rachunek, przeprowadzony dla emulsyj wody w oleju, wykazuje jednak, że przy częstości około 10^6 sek^{-1} , oraz przy uwzględnieniu lepkości ośrodka i dość dużej masy kropelek ruch taki nie może wpływać na stałą dielektryczną emulsji. Zresztą dowodzi tego zachowanie się emulsyj rtęci w wazelinie, w których ten ruch musiałby być znacznie osłabiony, a które wykazują tak odstępstwa od wzoru Lorenza - Lorentza, jak i zależność stałej dielektrycznej od stopnia rozproszenia.

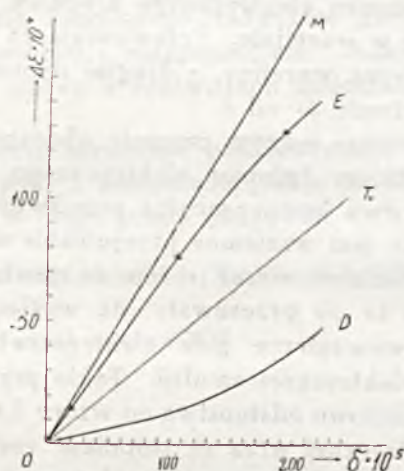
Inny wpływ ładunku elektrycznego kropelek emulsji polegałby na polaryzowaniu ośrodka dielektrycznego wokół naładowanych ziaren. Zjawisko to ma wpływ na stałą dielektryczną w ośrodkach o charakterze dipolowym: dipole kierują się ku naładowanym ziarnom, co sprawia, że te nie biorą udziału w drganiach pola i w ten sposób zmniejszają stałą dielektryczną ośrodka. Wpływ ten napewno nie istnieje w emulsjach wazelinowych, gdyż z powodu wielkiego tarcia wewnętrznego ewentualne dipole są niemal uwięzione. Inaczej w emulsjach ciekłych: tu dipole są swobodne i mogą być skierowywane przez nabój ziarenek, co powoduje zmniejszenie stałej dielektrycznej emulsji. Ten wpływ ujemny ($\Delta\epsilon_d$) dipoli zmniejsza wartość $\Delta\epsilon_m$, która jest zmianą stałej dielektrycznej na skutek zmieszania dwóch faz, z których jedna ma stałą dielektryczną większą, niż druga. W rezultacie otrzymujemy $\Delta\epsilon$, to jest tę wielkość, którą mierzymy

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_m - \Delta\epsilon_d. \quad (6)$$

Jak już wspomniałem, dla zawiesin wazelinowych wpływ dipoli nie istnieje, a więc $\Delta\epsilon_d = 0$. Wobec tego pozostaje tylko zmiana stałej dielektrycznej, pochodząca od zmieszania dwóch ośrodków o różnych stałych dielektrycznych, a zatem $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_m$. Z powyższego, oraz z wykresów, zamieszczonych w tej pracy (rys. 3 i 4), wyprowadzamy wniosek, że zmiana $\Delta\epsilon_m$ jest funkcją liniową stężenia δ (dla δ znacznie mniejszych od 1), oraz jest przeszło o 100% większa, niż przyrost $\Delta\epsilon_\infty$, obliczony na podstawie wzoru Lorenza - Lorentza.

Opierając się na tych rozważaniach, będziemy w stanie wytłómaczyć pewien wynik, otrzymany w pracy poprzedniej (l. c.), stwierdzający, że zależność mierzonych przyrostów $\Delta\epsilon$ dla emulsyj w oleju od ich stę-

żenia δ nie jest linjowa (jak to ma miejsce w emulsjach wazelinowych). Zależność tę dla emulsyj rtęci w oleju parafinowym przedstawia krzywa E (rys. 5), podczas gdy prosta M daje zależność $\Delta\epsilon_m$ od δ , obliczoną przez analogię do emulsyj w wazelinie¹⁾. Przypuśćmy, że w skład oleju wchodzi składnik o charakterze dipolowym. Wówczas prosta M dawałaby zależność $\Delta\epsilon$ od δ w przypadku, gdyby olej był zestalony, lub gdyby emulsja znajdowała się w punkcie izoelektrycznym, bowiem wówczas zjawiska dipolowe nie wchodziłyby w grę²⁾. Natomiast różnice pomiędzy rzędnymi prostej M i krzywej E dają wielkość zmniejszenia stałej dielektrycznej ($\Delta\epsilon_d$) na skutek kierowania dipoli przez nabój ziaren. Zależ-



Rys. 5

ność $\Delta\epsilon_d$ od δ przedstawia krzywa D . Zgodnie z naszymi wyobrażeniami, jest to funkcja rosnąca, a więc zmniejszenie stałej dielektrycznej ($\Delta\epsilon_d$ jest tem większe, im stężenie większe, więc im kropeł więcej (przy tem samym stopniu rozproszenia).

Należy się wobec tego spodziewać, że wpływ dipoli będzie tem znaczniejszy, im większy jest stopień rozproszenia, bowiem zwiększa się wówczas czynna powierzchnia kuleczek. Istotnie, na rys. 7. pracy poprzedniej widać, że linje A , B i C , odpowiadające coraz większym rozproszeniom, są coraz silniej załamane, a to wskazuje, że wraz z rosnącym stopniem rozproszenia rośnie i wpływ dipoli $\Delta\epsilon_d$. Analogiczne sto-

¹⁾ Rzędne prostej M (rys. 4) są większe od rzędnych prostej T okragło o 105%. Prosta M powstała w ten sposób, iż rzędne prostej T (rys. 7 pracy poprzedniej) zostały zwiększone w tym samym stosunku (t. j. 1:2,05).

²⁾ Będzie to przedmiotem specjalnych badań.

sunki zachodzą i dla roztworów kolloidalnych, tam jednak rozproszenia są tak wielkie, pozatem woda jest cieczą o charakterze tak wybitnie dipolowym, że wpływ ów jest wiele tysięcy razy większy, aniżeli w emulsjach olejowych. Tutaj, jak widać z rys. 5, jest on rzędu 10^{-3} , więc zmienia stałą dielektryczną emulsji dopiero w 3-cim znaku, w roztworach kolloidalnych zaś, np. w hydrosolu złota, stała dielektryczna zmniejsza się od 81 do 60 (R. Keller, p. odnośnik 1 str. 317 pracy poprzedniej).

To, co wyżej powiedziane, odnosi się również do emulsyj wody w oleju i mieszaniny alkoholu i wody w oleju, gdyż dla tych emulsyj zależność $\Delta\epsilon$ od δ również nie jest linjowa. W każdym razie wyżej opisany wpływ ładunku elektrycznego kropelek nie może mieć miejsca w emulsjach rtęci w wazelinie. Przemawiają za tem z jednej strony wielkie tarcie wewnętrzne wazeliny, z drugiej strony do pewnego stopnia prostolinjowa zależność $\Delta\epsilon$ od δ .

Wspomniemy o jeszcze jednym procesie ubocznym natury elektrycznej. Mianowicie, skutkiem ładunku elektrycznego dookoła każdej kuleczki tworzy się warstwa kompensacyjna przeciwnego znaku. W emulsjach ciekłych możliwe jest wzajemne przesuwanie się tych warstw w takt pola elektrycznego. (Sądzimy wszak o tem ze zjawiska kataforezy, albowiem, gdyby warstwy te nie przesuwały się względem siebie, kuleczka nie reagowałaby na wewnętrzne pole elektryczne). Powodowałoby to zwiększenie stałej dielektrycznej emulsji. Takie przypuszczenie wyjaśniłoby przynajmniej jakościowo odstępstwa od wzoru Lorenza - Lorentza i wzrost stałej dielektrycznej wraz ze stopniem rozproszenia. W emulsjach wazelinowych ruch takich warstw podwójnych nie wydaje się możliwym, a jednak oba powyższe fakty mają tu miejsce, nawet w stopniu wyższy. Wydaje się więc, że przesuwanie się warstw podwójnych nie wywiera decydującego wpływu na stałą dielektryczną emulsyj.

Sądząc więc z wyników pracy poprzedniej i obecnej, przyczyna odstępstw od wzoru Lorenza - Lorentza leży przedewszystkiem w niedostatecznym rozwinięciu teorii.

7. Streszczenie wyników.

1. Zależność stałej dielektrycznej emulsji od stężenia δ jest znaczniejsza, aniżeli daje wzór Lorenza - Lorentza: stałe dielektryczne zmierzane są około o 100% większe od obliczonych. Ponadto zależność ta jest linjowa, zgodnie ze wzorem dla stężeń bardzo małych w porównaniu z jednością.

2. Stała dielektryczna emulsji zależy od stopnia rozproszenia: rośnie, gdy krople maleją.

3. Przeprowadzona dyskusja wykazuje, iż różne procesy uboczne, jakie mają miejsce w emulsjach, nie wpływają w sposób znaczny na ich stałą dielektryczną, a nawet takie, które mają grać pewną rolę w emulsjach ciekłych (ładunek), w emulsjach wazelinowych nie wpływają na wartość mierzoną.

4. Na podstawie wyników pracy niniejszej i poprzedniej można wnioskować o pewnych procesach ubocznych, mających miejsce w emulsjach ciekłych (badanych w pracy poprzedniej, l. c.). Mianowicie fakt nieliniowej zależności $\Delta\epsilon$ od δ dla tych emulsyj (rys. 5 krzywa E) nasuwa przypuszczenie istnienia pewnego wpływu ujemnego $\Delta\epsilon_d$ (krzywa D), zmniejszającego stałą dielektryczną. Wpływ ten pochodzi prawdopodobnie od działania kierującego ładunków ziaren na dipole cieczy i rośnie wraz ze stężeniem i rozproszeniem. Analogiczną rolę odgrywa ładunek elektryczny ziaren w roztworach kolloidalnych.

Pragnę tutaj złożyć serdeczne podziękowanie Prof. Dr. Pieńkowskiemu za cenne rady i wskazówki, jakie mi łaskawie udzielał, oraz życzliwość, jaką mi w ciągu pracy okazywał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 11 czerwca 1928.

A. Jabłoński.

O układzie pasm absorpcji w parze kadmu.

*Sur un système de bandes d'absorption de la vapeur de cadmium*¹⁾.

Sommaire.

L'auteur a mis en évidence un système de bandes d'absorption de la vapeur de cadmium (dû, selon toute probabilité, aux molécules Cd_2), convergent vers $\lambda=2561 \text{ \AA}$ (voir fig. 1 et 3).

L'étude de la région d'excitation de la raie de résonance 3261 \AA ($1^1S-2^3P_1$) nous conduit à admettre que ce point de convergence correspond à la dissociation de la molécule Cd_2 en un atome normal et un atome excité à l'état 2^3P_1 . Si l'on soustrait de l'énergie correspondante au point de convergence du système des bandes d'absorption ($4,82 \pm 0,03V$) l'énergie d'excitation de la raie de résonance ($3,785V$) on obtient pour l'énergie de dissociation de la molécule Cd_2 la valeur $1,035 \pm 0,03V$.

Ka puściński a observé deux systèmes de bandes dans le spectre de fluorescence (CdI et $CdII$). Le système $CdII$ correspond au système des bandes d'absorption (les mêmes positions des maxima d'intensité des bandes).

La position du point de convergence du système CdI ($\lambda=2663 \text{ \AA}$) semble correspondre à la dissociation de la molécule et à l'activation d'un des atomes à l'état 2^3P_0 . Le calcul nous donne $4,636V-3,718V=0,918 \pm 0,006V$ pour l'énergie de dissociation de $CdII$. La concordance des valeurs obtenues d'après les deux systèmes est donc satisfaisante.

La fig. 1 montre la courbe microphotométrique d'une photographie du spectre d'absorption (pour une température de la vapeur, vers $580^\circ C$). Le tableau p. 361 et 362 représente les longueurs d'onde des bandes d'absorption (pendant l'exécution de mon travail j'ai appris que Mohler et

¹⁾ Ce travail est également publié en son entier en langue française dans le Bull de l'Acad. Pol. des Sc. et des Lettres (11 A, mai 1928).

Moore¹⁾ ont découvert 16 de ces bandes dans le spectre d'absorption) et des bandes de fluorescence (d'après Kapuściński²⁾).

La courbe désignée par des croix (+) dans la fig. 2 représente le $\Delta\nu$ en fonction de ν pour *CdI*; les cercles (o) dans la même figure nous donnent la même fonction pour *CdII*. Les points de convergence sont donc différents pour ces deux systèmes, comme nous l'avons dit plus haut.

La fig. 3 représente le $\Delta\nu$ en fonction de ν pour le système de bandes d'absorption.

La planche IV présente les photographies des spectres d'absorption à des températures différentes. Ces spectres montrent quelques autres bandes d'absorption à côté des bandes susmentionnées.

Les expériences ont été effectuées au moyen d'un tube d'absorption en silice de 48 cm de longueur. Le tube a été préparé et évacué de la même manière que les ampoules pour l'étude de la fluorescence du cadmium³⁾; un ruban de magnésium brûlant dans l'air servait de source de fond continu.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 14 juin 1928.

W poprzedniej pracy⁴⁾ wykazano, że granica długofalowa obszaru optycznego wzbudzenia prążka rezonansowego $1^1S-2^3P_1$ w parze kadmu, gdy jej temperatura nie przekracza $580^\circ C$, leży pomiędzy 2573 \AA i 2300 \AA . Późniejsze badania pozwoliły na nieco dokładniejsze wyznaczenie tej granicy, a mianowicie na obszar pomiędzy 2573 i $2411-13 \text{ \AA}$ (prążek *A₉*). Pomędzy temi długościami fal leży również granica zbieżności układu pasm fluorescencji, oznaczonego przez Kapuścińskiego przez *CdIII*⁵⁾. Tu też leży (w temperaturach pary nie przekraczających $580^\circ C$) długofalowa granica ciągłej absorbcji i fluorescencji (granica ta nie jest

¹⁾ Journ of the Opt. Soc. of Am. and Rev. of Sc. Instr. 15 (2), p. 74 (août 1927).

²⁾ C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys. fasc. VIII, p. 5 (1927); Bull. de l'Acad. Pol. des Sc. et des Lettres 10 A, p. 1, 1927.

³⁾ V. p. ex. Kapuściński l. c. ou Jabłoński C. R. de la Soc. Pol. de Phys. t. III, p. 175 (1927); Bull. de l'Acad. Pol. des Sc. et des Lettres 10 A, p. 437 (1927); ZS. J. Phys. 45, p. 878 (1927).

⁴⁾ A. Jabłoński, Spr. i Pr. P. T. F. t. III, 175, 1927; ZS. f. Phys. 45, 878, 1927, Bull. de l'Acad. Pol. des Sc. et des L., 10 A, 437, 1927.

⁵⁾ W. Kapuściński, Spr. i Pr. P. T. F. zes. VIII, 5, 1927 i Bull. de l'Acad. Pol. des Sc. et des L., 10 A, 1, 1927.

zaznaczona wyraźnie: absorbcja ciągła maleje w stronie fal długich stopniowo, zachodząc, nawet w temperaturach niezbyt wysokich, na dziedzinę, zajmowaną przez pasma). Ze wzrostem temperatury pary Cd granica ciągłej absorbcji przesuwa się ku falom długim.

Fotografie widm fluorescencji, wzbudzonej przez światło monochromatyczne prążków 2573 (Cd) lub 2599 Å (Fe) w różnych temperaturach (od 580 do 800°C), wykazały pojawianie się bardzo słabego śladu prążka rezonansowego w temperaturach wyższych (od 680°C wzwyż); natężenie jego rośnie wraz z temperaturą (przy 580°C nawet najbliższego śladu prążka nie można było dostrzedz). Jak się wydaje, granica wzbudzenia prążka rezonansowego przesuwa się równolegle do granicy absorbcji ciągłej¹⁾.

Natężenie absorbcji ciągłej jest bardzo znaczne; zauważono ją już oddawna, nie wykryto jednakże do niedawna nawet śladów absorbcji nieciągłej (pasmowej)²⁾, której istnienia należałoby oczekiwać w dziedzinie wyżej wspomnianych pasm fluorescencji, to znaczy w części długofalowej t. zw. „pasma“ v. d. Lingena.

Zjawisko emisji prążków rezonansowych przez pary dwuatomowe, naświetlone światłem z dziedziny ciągłej absorbcji, było obserwowane w wielu przypadkach. Zgodność położenia granicy zbieżności pasm fluorescencji z granicą obszaru wzbudzenia prążka rezonansowego nasunęło myśl o związku tej granicy z emisją rzeczzonego prążka; związek ten mógłby jednakże tylko wtedy zachodzić, gdyby pasma obserwowane w widmie fluorescencji były odwróceniem pasm absorbcji. W celu odnalezienia tych pasm w absorbcji przedsięwzięto niniejszą pracę.

Już w lecie 1926 roku poszukiwałem tych pasm w absorbcji, używając za tło światło spalanej w powietrzu taśmy magnezowej (takie źródło daje ciągły nadfiolet do 2270 Å, na tle którego występuje jedynie prążek 2852 Å) i kwarcowej rury absorbcyjnej długości 5 cm.. Nie udało mi się jednak na otrzymanych fotografiach wykryć absorbcji nieciągłej. Późniejsze bardzo staranne przestudjowanie uprzednio otrzymanych klisz pozwoliło stwierdzić słabe ślady odrębnych, zróżniczkowanych pasm absorbcji. Wskazało to, iż zastosowanie lepszych warunków doświadczalnych może doprowadzić do wyników pewnych.

Jako źródła nadfioletu ciągłego użyto, jak poprzednio, taśmy mag-

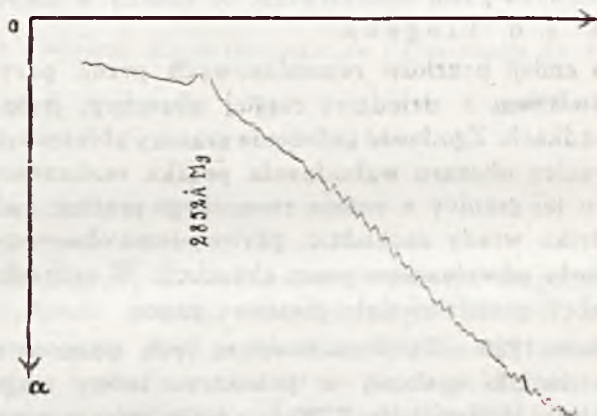
¹⁾ Według Terenina (ZS. f. Phys. 44, 713, 1927) w parze JTl niema takiej równoległości przesunięcia granicy ciągłej absorbcji i obszaru wzbudzenia prążka atomowego talu.

²⁾ Znanych dotychczas pasm (patrz. Kayser, Handb. der Spektroskopie t. V, 263, 1910) nie można uznać za pasma należące do Cd_2 ; są to raczej pasma związków (np. wodoru kadmu i t. p.).

nezowej; za naczynie absorbcyjne służyła rurka kwarcowa 48 cm. długości. Widma absorbcji fotografowano zapomocą spektrografu o dyspersji 10—15 Å na mm kliszy. Absorbcję badano w temperaturach od 580 do 1020°C. Temperaturę pieca, w którym znajdowała się rura absorbcyjna, wyznaczano zapomocą termoogniwa z platyny i stopu platyny z rodem. Wdestylowanie kadmu z zastosowaniem wymrażania pary rtęci przez chłodzenie rurki w kształcie litery U, łączącej rurę absorbcyjną z pompami, w mieszaninie dwutlenku węgla i alkoholu i odcinanie rury od pomp odbywało się sposobem, opisanym w wielu poprzednich pracach¹⁾.

Pomimo starannej destylacji, kadm użyty obecnie zawierał jako domieszki ślady talu i cynku, czego przy badaniach fluorescencji nie było.

Absorbcję nieciągłą (pasmową) w dziedzinie, zajmowanej przez pasma fluorescencji, otrzymano na fotografiach absorbcji w temperaturach pary od 580 do 650°C; w temperaturach wyższych absorbcja ciągła całkowicie pokrywa wspomniane pasma.



Rys. 1

Rys. 1 przedstawia krzywą fotometryczną widma absorbcji, otrzymaną zapomocą mikrofotometru samozapisującego systemu Molla.

W pobliżu odwróconego prążka Mg 2852 Å w stronie fal krótszych, krzywa wykazuje cały szereg pasm absorbcji (nierozszczepionych na odrębne prążki).

Długości fal, odpowiadające położeniom maximów natężeń w tych pasmach na podstawie krzywych fotometrycznych dwóch różnych klisz, podane są w następującej tabelce.

Obok danych, dotyczących absorbcji, podaję, dla porównania, dłu-

¹⁾ Kapuściński l. c. i Jabłoński l. c.

Pasma absorbcji				Pasma fluorescencji			
				<i>Cd II</i>	<i>Cd I</i>		
Nr.	$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu$	$\lambda \text{ \AA}$	$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu$
1				3057	3045	32841	548
2				3002	2995	33389	492
3				2959	2951,5	33881	371
4				2926	2919,5	34252	302
5				2897,5	2894	34554	289
6				2873,5	2870	34843	269
7				2848,5	2848	35112	230
8	2825 (2820)	35398	189	2828,5	2829,5	35342	201
9	2810 (2807)	35587	211	2809	2°13,5	35543	191
10	2795 (2792)	35778	180		2798,5	35734	
11	2781 ± 1	35958	182	2787			
12	2767 ± 1	36140	156	2769,5			
13	2755 ± 1	36296	134				
14	2745 ± 1	36430	120	2736			
15	2736 ± 1	36550	120				
16	2727 ± 1	36670	135	2722 (?)	2727		
17	2717 ± 1	36805	123		2718		
18	2708 ± 1	36928	109	2708,5	2709		
19	2700 ± 1	37037	83				
20	2694 ± 1	37120	110	2694,5			
21	2686 ± 1	37230	111				
22	2678 (2680)	37341		2681			
23	2672 (2669)			2669,5			
24	2665 (2664)	37522 (37538)	100				
25	2659 (2657)	37622	43	2658,5			
26	2654 (2655)	37665	71				
27	2650 ± 1	37736	57				
28	2646 ± 1	37793		2647,5			
29							
30	2638 ± 1	37908	71	2637,5			

Pasma absorpcji				Pasma fluorescencji			
Nr.	$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu$	Cd II		Cd I	
				$\lambda \text{ \AA}$	$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu$
31	2633 \pm 1	37979	71 58	2627			
32	2628 \pm 1	38052					
33	2624 \pm 1	38110					
34							
35	2617 \pm 1	38212	44				
36	2614 \pm 1	38256					
37	2610 (?)	30314					
38	2607 \pm 1	38358					
39	2605 (?)	38388					
40	2601 (?)	38447					
41	2598 (?)	38491					
42	2594 (?)	38551					
43	2590 (?)	38610					

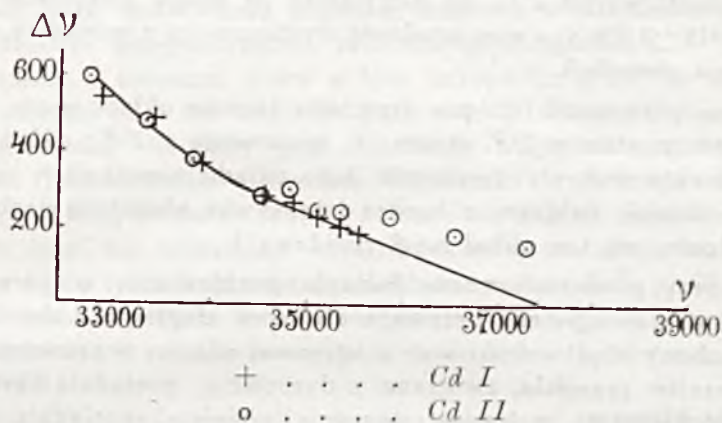
gości fal dwóch układów pasm fluorescencji, otrzymanych przez Kapuścińskiego¹⁾ przy wzbudzaniu światłem iskry *Cd*. Układ pasm *CdII* otrzymał Kapuściński w temperaturach niskich (550°C), *CdI* w temperaturach wyższych (850°C i wyższych). Najbardziej długofalowe pasmo absorpcji, podane w tabelce, leży w pobliżu 2825 Å; we fluorescencji mamy cały szereg pasemek o fali dłuższej, dochodzącej do 3057 Å, które w absorpcji dają tak słaby ślad, że nietylko mowy niema o wyznaczeniu położenia odrębnych pasm, lecz ich istnienie nie może jeszcze być uważane za stwierdzone z całkowitą pewnością.

W układzie fluorescencji *CdI* daje się zaobserwować dość regularny przebieg zależności $\Delta\nu$ od ν . Rys. 2 przedstawia tę zależność graficznie. Wyznaczona zapomocą graficznej extrapolacji granica zbieżności leży przy $\nu=37545 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda=2663 \text{ \AA}$). Na tym samym rysunku kółeczkami są oznaczone $\Delta\nu$ dla odpowiednich ν w układzie *CdI*; widzimy, iż początkowo obie funkcje przebiegają zgodnie, a więc możemy uważać, że pierwsze pasma układu *CdII* należą do tegoż układu, co pasma układu *CdI* (mamy tam jedynie pewne przesunięcie maximów natężeń pasm jed-

¹⁾ l. c.

nego układu względem drugiego); nie występują one, tak jak i pasma układu CdI w absorbcji, z dostrzegalnym natężeniem. Natomiast wszystkie pasma układu $CdII$ o fali krótszej występują wyraźnie w absorbcji.

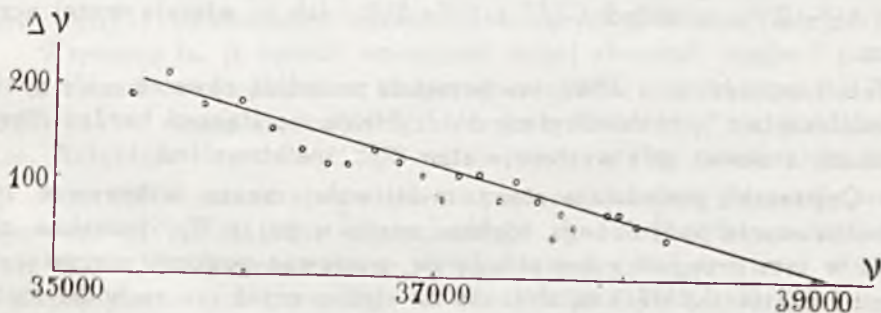
Rys. 3 przedstawia graficznie zależność $\Delta\nu$ od ν dla pasm absorbcji.



Rys. 2

Nie mamy tu dostatecznie regularnego przebiegu, co wpływa ujemnie na dokładność extrapolacji. Jak wykazuje rys. 3, granica zbieżności pasm absorbcji (granica układu) leży w pobliżu $\nu=39050\pm 250$ cm^{-1} ($\lambda=2561$ Å).

Wyżej omówione badania obszaru wzbudzenia prążka rezonansowego zmuszają nas do przyjęcia, że rozpad cząsteczki przy absorbcji



Rys. 3

światła o falach, odpowiadających temu położeniu zbieżności, (lub krótszych) zachodzi z jednoczesnym wzbudzeniem jednego z atomów do stanu 2^3P_1 ; odejmując od energii, odpowiadającej granicy układu (4,820 V), energię wzbudzenia prążka rezonansowego (3,785 V), otrzymamy na pracę dysocjacji wartość $1,036\pm 0,03$ V. (Zağadnienia, związane z dysocjacją

optyczną cząsteczek, są omówione w artykule S p o n e r „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften” tom VI, str. 75; tam też podana jest literatura, tycząca tych zagadnień). Jeżeli założymy, że układ CdI jest związany z rozpadem cząsteczki Cd_2 na atom nie wzbudzony i na atom w stanie metatrwałym 2^3P_0 , to otrzymamy na pracę dysocjacji $4,636 - 3,718 = 0,918 \pm 0,006$ V, a więc zgodność wystarczającą z wartością, otrzymaną z widma absorbcji.

Można przypuścić istnienie trzeciego jeszcze układu pasm, związanego z trzecim stanem 2^3P_1 atomu, a mianowicie z 2^3P_2 ; układ taki nie został jednakże wykryty (wykrycie tego układu napotkałoby na bardzo wielkie trudności, związane z bardzo intensywną absorbcją ciągłą w dziedzinie, gdzieby się ten układ mógł znajdować).

Już przy powierzchniowym badaniu pochłaniania w parze kadmu rzuca się w oczy ogromna przewaga absorbcji ciągłej nad absorbcją pasmową. Możemy stąd wnioskować o ogromnej różnicy w prawdopodobieństwach przejść: przejścia, związane z dysocjacją, posiadają bardzo duże prawdopodobieństwo, natomiast znacznie mniejsze posiadają przejścia bez dysocjacji ze skokiem elektronowym $1^1S - 2^3P_1$, a jeszcze mniejsze ze skokiem $1^1S - 2^3P_0$ (tak małe, że w absorbcji w naszych warunkach dał się zaobserwować jedynie niepewny, słaby ślad pasm tego ostatniego układu). Według F r a n c k a stany elektronowe cząsteczek o wiązaniu v. d. W a a l s a („unechte Bindung” — wiązanie niewłaściwe) dają się opisać temiż liczbami kwantowymi, co stany elektronowe atomów; przyjmuję, że cząsteczka kadmu jest taką właśnie cząsteczką (zbudowaną podobnie do Hg_2)¹⁾; w takim razie układ CdI należałoby związać z przejściem $1^1S - 2^3P_0$, a układ $CdII$ z $1^1S - 2^3P_1$, jak to właśnie wyżej uczyniłem.

Jeżeli założyć, że i odwrotne przejścia posiadają również małe prawdopodobieństwo²⁾, to mielibyśmy do czynienia ze stanami bardzo długotrwałymi, a nawet, gdy występuje stan 2^3P_0 , metatrwałymi.

Cząsteczki, posiadające stany metatrwałe, muszą wykazywać zjawisko świecenia opóźnionego (dobrze znane w parze Hg ; jednakże zjawiska w tym przypadku komplikują się, ponieważ poziomy energetyczne atomu i cząsteczki rtęci są zbliżone do siebie, przez co zachodzi możliwość wymiany energii wzbudzenia przy zderzeniach cząsteczek wzbudzonych z atomami, lub odwrotnie atomów wzbudzonych z cząsteczkami).

¹⁾ Patrz: H o u t e r m a n s, ZS. f. Phys. 11, 140, 1927.

²⁾ Według Einsteina (patrz B o r n, Vorlesungen über Atommechanik) prawdopodobieństwo przejścia w stan wzbudzony jest $W_a = B\rho\nu$, zaś prawdopodobieństwo emisji $W_e = B(\nu^3 + \rho\nu)$, gdzie $\rho\nu$ jest to gęstość promieniowania, zaś $\alpha = \frac{8\pi h}{c^3}$.

Wobec długiego życia cząsteczek wzbudzonych i dużego stężenia atomów, prawdopodobieństwo wypromieniowania światła przed zderzeniem z atomami pary jest bardzo nieznaczne, nawet w temperaturach niższych (wszakże różne od 0, jakby na to wskazywało zjawisko reemisji przez parę naświetloną prązków, leżących w dziedzinie pasm absorbcji; reemisja, przypuszczalnie, zachodzi spontanicznie¹⁾).

Zderzenia z atomami, które w tym przypadku grają tę samą rolę, co np. domieszki helu lub azotu do pary jodu²⁾ (atomy *Cd* można w tym przypadku uważać za obcy gaz szlachetny względem cząsteczek *Cd₂*), nie gasząc fluorescencji, przenoszą cząsteczki z jednego stanu oscylacyjnego (i oczywiście rotacyjnego, czem się jednak zajmować nie będziemy) w inne, nie odbierając energii pochodzenia elektronowego, lub odbierając tylko tyle, że przenoszą elektron z toru 2^3P_1 na 2^3P_0 , przez co emisja zachodzić może w układzie innym niż absorbcja (np. gdy wzbudzamy fluorescencję w układzie *CdII*, emitowane są również i pasma układu *CdI³⁾*).

Wynikałaby stąd niemożliwość otrzymania w parze *Cd* (*Hg*) widm rezonansowych; otrzymujemy tam we fluorescencji widmo, będące czystym odwróceniem widma absorbcji (mówię tu o układzie pasm *CdII*) Otrzymanie takich widm fluorescencji, jakie otrzymujemy w parach *Cd* (i *Hg*) przy wzbudzaniu światłem widm prążkowych (albo monochromatycznym), wydaje się wogóle niemożliwe bez uczestnictwa zderzeń.

Widzimy więc, że istotną różnicą pomiędzy cząsteczkami *Cd* (i *Hg*) i innymi, dającymi typowe widma cząsteczek dwuatomowych (jak np. J_2 , Te_2 , Se_2 i t. p.), polega na istnieniu w nich stanów długożyciowych (lub metatrwałych) i na znacznym stężeniu otaczających je atomów tejże pary.

Wspomnę tu, iż oprócz omówionej wyżej absorbcji ciągłej i pasmowej otrzymano w absorbcji w temperaturze $580^\circ C$ pasemko przy 3178 \AA , cieniowane w stronę fal krótkich, którego pochodzenie nie jest jeszcze jasne. Natężenie i szerokość tego pasma rosą wraz z temperaturą pary.

Przy $680^\circ C$ można stwierdzić znaczne rozszerzenie się prążka rezonansowego $1^1S-2^3P_1$ (3261 \AA), dochodzące do 100 \AA zgorą w temperaturze $920^\circ C$. W tej temperaturze występuje nowy układ pasm; długości fal dwóch pierwszych pasm tego układu wynoszą 3145 i 3117 \AA .

W temperaturze $1020^\circ C$ wszystkie fale krótsze od 3450 \AA są całkowicie pochłonięte.

¹⁾ Zjawisko reemisji wykrył Kapuściński l. c.

²⁾ Patrz np. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz i t. d., 3-e wyd., str. 121.

³⁾ Analogiczne zjawisko w rtęci, patrz Lord Rayleigh, Proc. of Roy. Soc., A, 116, 702, 1927.

Rys. 4 (tabl. IV) przedstawia fotografie widm absorpcji w różnych temperaturach; fotografie te nie obejmują dziedziny fal krótszych od 2270 Å, ponieważ nie sięga tam widmo użytego źródła, które jednakże nadało się do badania absorpcji fali 2289 Å (prążka rezonansowego $Cd\ 1^1S-2^1P$); (fotografii tej tu nie podaję).

Wspomnę jeszcze, że oprócz wymienionych tu pasm absorpcji istnieje jeszcze jedno pasmo w dalekim nadfiolecie (2140—1990 Å), opisane w poprzedniej pracy (l. c.).

Pragnę na zakończenie i na tem miejscu wyrazić Prof. S. Pieńkowskiemu, pod którego kierunkiem praca powyższa została wykonana, gorące podziękowanie za udzielane mi cenne wskazówki.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 14 czerwca 1928.

Henryk Jeżewski.

Badania nad widmami rtęci i wodoru w nadfiolecie.

Recherches sur les spectres ultraviolets de mercure et d'hydrogène.

Sommaire.

A côté des bandes connues d'hydrure de mercure, décrites par de nombreux auteurs¹⁾, d'autres bandes, encore non observées jusqu'à présent, apparaissent pendant les décharges dans un mélange d'hydrogène et de vapeur de mercure. Pour les obtenir on s'est servi du dispositif expérimental présenté dans la fig. 1.

Un tube R en quartz, fermé aux extrémités par deux fenêtres planes-parallèles soudées, possède trois branches. La branche médiane C , jointe à l'aide d'un rodage à la partie en verre de l'appareil, sert au vidage du tube R . Les deux branches latérales A et B , fermées aux extrémités par de bouchons en verre, auxquelles on a soudé des fils de platine, sont remplies partiellement avec du mercure qui sert d'électrodes.

L'étanchéité de tous les joints du quartz avec le verre n'est assurée que par le mercure, sans graisse, ce qui assure aux vapeurs de mercure dans le tube R la plus haute pureté.

Directement au tube R est joint le ballon Z , renfermant une quantité de mercure qui, après l'ouverture du robinet K_1 , s'élève par le tube C et sépare le tube R du reste de l'appareil. La différence des niveaux du mercure en C et F , éventuellement Z , permet d'évaluer la pression des gaz présents en R .

Les deux parties de l'appareil, en quartz et en verre, ainsi que le mercure, étaient nettoyés très soigneusement. On purgeait le tube R , des gaz occlus et adsorbés en le chauffant sans cesse durant une semaine dans un four électrique et tout en produisant le vide ultraröntgénien deux fois par jour.

Le mercure était distillé dans Z du ballon D , relié directement à Z .

Enfin on introduisait l'hydrogène filtré à travers le palladium.

Pour exciter la luminescence on employait un transformateur, soit séparément, soit connecté avec une batterie de condensateurs pour ob-

¹⁾ Bibliographie chez R. Mecke et M. Guillery, Phys. ZS., 27, 514, 1927.

tenir une plus grande intensité du courant, soit enfin avec la batterie de condensateurs et un éclateur quand on désirait obtenir des décharges oscillantes. On se servait aussi d'un transformateur de Tesla.

Les photographies des spectres étaient obtenues à l'aide d'un spectrographe en quartz de Fuess, ainsi qu'à l'aide d'un réseau plan à réflexion de Rowland.

Si, après avoir rempli le tube *R* (non chauffé) avec de l'hydrogène sous une pression de 20 à 30 mm de *Hg*, on laisse passer la décharge du transformateur en connexion avec la batterie de condensateurs, il apparaît dans le tube un fil lumineux rouge, entouré d'une auréole bleue. La couleur de ce fil change graduellement, ce qui a pour cause le chauffage du tube *R* par le courant, entraînant l'augmentation de pression de la vapeur de mercure.

Si on choisit l'intensité du courant de façon à établir l'équilibre, pendant que la luminescence se trouve dans la phase rose ou bleue, on aperçoit dans le spectre de luminescence les bandes non observées jusqu'à présent.

Le genre de décharges ne joue d'ailleurs aucun rôle du moment que la tension appliquée est suffisamment haute. Les bandes sont toujours accompagnées de raies d'étincelle de mercure, ce qui prouve aussi que l'apparition des bandes dépend de la valeur de la tension.

Les bandes n'apparaissent que dans la présence d'hydrogène. Or comme l'hydrogène filtré par le palladium est très pur nous sommes obligés de conclure que la présence de ce gaz est le facteur essentiel dans le phénomène étudié.

Ce n'est tout de même pas une condition suffisante de l'apparition des porteurs des bandes étudiées. Celles-ci ne sont visibles qu'après l'échauffement du tube par le courant à une température assez haute (150°—300°C), dépendant d'ailleurs de la phase de luminescence. Ce fait montre qu'une pression des vapeurs de mercure suffisamment grande est nécessaire pour faire apparaître les bandes.

En laissant entrer l'air dans le tube *R* et en photographiant dans ces conditions la luminescence, on a constaté que de petites quantités d'air n'empêchent pas l'apparition des dites bandes. Grâce à cette circonstance on a pu se servir dans des expériences postérieures d'hydrogène électrolytique ce qui rendait le travail plus rapide.

Pour l'analyse des bandes, on employait des clichés obtenus à l'aide d'un spectrographe à prismes, parce que sur ceux obtenus à l'aide d'un réseau de diffraction le noircissement des bandes était trop faible.

Le système examiné se compose de quatre bandes à deux têtes chacune se trouvant dans le domaine entre $\lambda 2190 \text{ \AA}$ et $\lambda 2537 \text{ \AA}$. Les longueurs d'onde des têtes des bandes sont données dans le tableau 1.

Les bandes $\lambda 2493,7 \text{ \AA}$ et $\lambda 2192 \text{ \AA}$ n'ont pas été étudiées en détail, parce que la première apparaît toujours sur un fond continu de grande intensité, les raies les plus faibles ne peuvent donc être observées; la seconde est diffuse, on peut l'obtenir seulement sur des plaques sensibilisées à l'huile ce qui cause une faible netteté de raies. Néanmoins les détails qu'on peut observer permettent de se rendre compte que ces deux bandes ont la même structure que les deux autres.

Celles-ci peuvent être examinées d'une façon aussi détaillée, que permet le pouvoir séparateur du spectrographe.

Elles ont une structure à doublets; la distance entre les composantes des doublets croît avec le nombre quantique. On peut reconnaître dans chaque bande les branches suivantes: deux branches positives, une négative et (partiellement) deux branches zéro. L'apparition de quelques raies qu'on ne peut attribuer à d'autres branches semble indiquer aussi l'existence des secondes branches négatives.

Comme les positions des raies zéro des branches positives et négatives sont masquées, on a fait l'usage du critérium d'intensité, qui permet de fixer la position de la raie zéro grâce à la symétrie de la répartition d'intensité de ses deux côtés. Cette répartition d'intensité est mise en évidence par la courbe photométrique de la fig. 2; il faut néanmoins tenir compte de la superposition des raies les unes aux autres, ainsi que sur le fond continu.

Après avoir déterminé les positions des raies zéro on peut ranger les raies des bandes. Il semble résulter de considérations théorétiques qu'il faut attribuer à ces raies les nombres quantiques fractionnaires.

Il est impossible de trouver les positions des raies zéro des branches zéro, à cause de la grande densité des raies de la branche zéro. Les essais d'une classification de ces dernières raies n'ont pas donc donné de résultats satisfaisants.

On a calculé les coefficients des équations des branches positives et négatives. Les équations des branches zéro n'ont pas pu être calculées à cause des difficultés mentionnées ci-dessus.

Les fréquences des raies mesurées et calculées à partir des équations, sont données dans les tableaux 3, 4, 5 et 6. Le diagramme pour la bande $\lambda 2367,3 \text{ \AA}$ sur la fig. 3 montre les résultats obtenus. Au moyen d'une transformation élémentaire on obtient les équations donnant les valeurs moyennes des fréquences des raies dans les branches positives et négatives, ce qui permet de calculer les moments d'inertie des molécules et les distances entre les noyaux (tableau 2).

Ces moments d'inertie sont plus petits que ceux des porteurs des bandes d'hydrure de mercure de Hulthén. De même, le sens de la dégradation est différent. D'autre part le haut degré de pureté de l'appa-

reillage et des constituants employés conduit à admettre que les nouvelles bandes sont émises par une combinaison de mercure et d'hydrogène. On peut donc supposer que les porteurs des bandes en question sont soit les mêmes que ceux des bandes de Hulthén, mais portés à des états d'excitation plus hauts, soit que ce sont des ions moléculaires. Cette dernière supposition semble être confirmée par la règle de Ludloff¹⁾, si on l'étend à l'émission des ions moléculaires en se basant sur des analogies avec les spectres atomiques.

Les changements dans la répartition d'intensité du spectre continu d'hydrogène accompagnant l'apparition des bandes décrites ont permis de faire quelques suppositions concernant l'influence des vapeurs des métaux sur la distribution d'intensité de ce spectre. De pareils changements ont été décrits par Schüller et Wolf²⁾ qui ont basé, dans la grande partie sur ces changements, leur hypothèse sur l'origine du spectre continu d'hydrogène. Les considérations de Schüller et Wolf ont été écartées par l'auteur³⁾ dans un travail antérieur, mais les résultats de ce travail n'ont pas permis de donner une autre conception du phénomène. Récemment a paru un travail de Herzberg⁴⁾ dans lequel est développée une théorie plausible concernant ce sujet. Elle ne rend tout de même pas compte des variations mentionnées ci-dessus. L'auteur a essayé de compléter la théorie de Herzberg et d'élucider les changements de la distribution d'intensité du spectre continu d'hydrogène provoqués par les vapeurs des métaux en s'appuyant sur l'hypothèse de Franck et Blackett⁵⁾. Ces changements ont été attribués à la superposition du spectre continu d'hydrogène aux spectres continus dus à la dissociation d'hydrures des métaux.

Dans la seconde partie du travail on a fait des recherches concernant l'apparition des raies d'ordre plus élevé des séries du mercure. Plusieurs raies appartenant aux séries $2^3P_1 - m^3D_1$, $2^3P_1 - m^3S_1$, $2^1P_1 - m^1S_0$, $2^1P_1 - m^3D_1$, $2^1P_1 - m^1D_2$ ont été observées. L'influence des conditions électriques, de la densité de la vapeur de mercure, des gaz étrangers et de la température sur l'apparition et la largeur de ces raies a été examinée. Les résultats de ces recherches ont entièrement confirmé la manière de voir de Franck⁶⁾ selon lequel l'apparition des raies d'ordre plus élevé dépend, avant tout, de la quantité d'énergie fournie

1) H. Ludloff, *Naturwissenschaften*, *11*, 981, 1926.

2) H. Schüller und K. L. Wolf, *ZS. f. Phys.*, *33*, 42, 1925; *ZS. f. Phys.*, *35*, 477, 1926.

3) H. Jeżewski, *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.*, *III*, 161, 1927.

4) G. Herzberg, *Ann. d. Phys.*, *81*, 565, 1927.

5) P. M. S. Blackett und J. Franck, *ZS. f. Phys.*, *34*, 389, 1925.

6) J. Franck, *ZS. f. Phys.*, *1*, 2, 1920.

aux atomes et non de la densité du mélange gazeux. On a envisagé dans la discussion des résultats les chocs de seconde espèce inconnus encore, lorsque Franck écrivait son ouvrage. Les observations de Dingle¹⁾, M-elle Hayner²⁾, Procopiu³⁾, Lord Rayleigh⁴⁾ et Venkatesachar⁵⁾ ont été analysées et interprétées au point de vue de Franck. Les hypothèses émises par ses physiciens ont été discutées et dans la majeure partie écartées.

On a décrit enfin quelques faits concernant l'émission et l'absorption à spectre de bandes dans la vapeur de mercure.

Une publication plus détaillée sera imprimée dans un autre périodique. La première partie de cet ouvrage concernant les nouvelles bandes d'hydrure de mercure est sous presse et paraîtra en langue française dans le Bulletin de l'Académie Polonaise des Sc. et des L.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 16 juin 1928.

Wstęp.

Oprócz pasm wodorowo-rtęciowych, występujących w niebieskiej i fioletowej części widma, a także w bliskim nadfiolecie, badanych i opisanych przez licznych autorów⁶⁾, pojawiają się przy wyładowaniach w mieszaninie wodoru i pary rtęci jeszcze inne pasma, dotychczas nie obserwowane. Praca niniejsza zajmuje się analizą budowy tych pasm, ustaleniem ich nośników, wpływem ciśnień cząstkowych wodoru i pary rtęci, oraz warunków elektrycznych na ich występowanie.

Obok tego badano również niektóre, niedość jeszcze wyjaśnione, zjawiska w widmie czystej rtęci, a mianowicie występowanie dalekich wyrazów w serjach rtęciowych, występowanie pasma emisyjnego 2345 Å, oraz budowę pasma pochłaniania 2540 Å.

¹⁾ H. Dingle, Proc. Roy. Soc. (A) 100, 167, 1921.

²⁾ L. Hayner, ZS. f. Phys., 35, 365, 1925.

³⁾ St. Procopiu, C. R. 175, 217, 1922; C. R. 176, 504, 1923; Ann. de Phys. (10) 1, 89, 1924.

⁴⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A), 108, 262, 1925; Proc. Roy. Soc. (A) 112, 14, 1926.

⁵⁾ B. Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. (A), 117, 11, 1927.

⁶⁾ Szczegółowy wykaz prac podają R. Mecke i M. Guillery, Phys. ZS., 27, 514, 1927.

szklanemi, w które wtopiono druciki platynowe, i napełnione częściowo rtęcią, służącą za elektrody. Wszystkie miejsca złączenia kwarcu ze szkłem uszczelnione są tylko rtęcią, bez użycia smaru, co zapewnia rtęci w rurze wysoką czystość.

Bezpośrednio z rurą R łączy się szklane „zamknięcie” rtęciowe Z , zawierające znaczną ilość rtęci, która po otworzeniu kurka K_1 , przez który wchodzi powietrze, podnosi się przez rurkę U i może być w potrzebnej ilości wlana do A i B . Jeśli pozostawić nieco powietrza w Z , wówczas rura kwarcowa R zostaje oddzielona słupem rtęci w U od reszty aparatury, a z różnicy poziomów rtęci w C i F , względnie Z , mierzonej zapomocą katetometru, można wyznaczyć ciśnienie w R .

Obie części aparatury, kwarcowa i szklana, były przed zmontowaniem wymyte bardzo starannie chemicznie czystym kwasem azotowym, następnie przepłukane wielokrotnie wodą destylowaną, a po zmontowaniu pompowane w celu usunięcia resztek pary wodnej, poczem przystępowano do wprowadzenia rtęci, wlewając ją jednak nie do Z , gdyż z powodu niemożności zupełnego osuszenia naczynia z rtęcią wprowadzałoby się do Z ślady wilgoci, a do dodatkowej destylarki D . Po ponownym odpompowaniu aż do zaniku wyładowań i po wygrzaniu naczynia Z palnikiem gazowym w celu oswobodzenia ścianek od zaadsorbowanych gazów destylowano rtęć przy ciągłym działaniu pomp z D do Z , otrzymując w Z zupełnie suchą rtęć. Rtęć, jeszcze przed wprowadzeniem jej do D , była wielokrotnie przepuszczana bardzo drobnymi kroplami przez kwas azotowy i kilka razy destylowana w próżni. W tak oczyszczonej rtęci były jednak jeszcze ślady kadmu, jak się później przekonano.

Mając już rtęć w Z , przystępowano do hodowania rury R , ogrzewając ją ustawicznie w ciągu tygodnia najpierw w piecyku gazowym do czerwonego żaru, później w elektrycznym do temperatury około 500°C i pompując dwa razy dziennie; w przerwach między pompowaniami zamykano rurę R rtęcią.

Ostatnią czynnością było wprowadzenie wodoru, otrzymywanego z palnika gazowego przy pomocy rurki palladowej, bądź też wywiązanego przez elektrolizę w woltametrze W .

Do wzbudzenia świecenia używano transformatora o mocy 2 Kw , dającego napięcie 10000 V , który był używany bądź oddzielnie, bądź w połączeniu z baterją kondensatorów, jeśli chodziło o uzyskanie większej gęstości prądu, bądź wreszcie z baterją kondensatorów i iskiernikiem, gdy chciano przekształcić prąd niskiej częstotliwości w transformatorze na szybkozmienne wyładowania kondensatorów. Również posługiwano się transformatorem Tesli z iskiernikiem stałym, lub wirującym

Fotografie widm były dokonywane przy pomocy spektrografu kwarcowego Fuessa o dyspersji od 5 \AA do 8 \AA na mm w badanej dziedzinie.

a także zapomocą płaskiej siatki odbiciowej Rowlanda z soczewką kwarcową o trzymetrowej odległości ogniskowej.

Aby móc na kliszach odróżnić szczegóły budowy badanych pasm, należało zrezygnować z płyt o czułości maksymalnej, mało kontrastowych i posiadających grube ziarno, wybrać natomiast mniej czułe, ale drobnoziarniste i dające obrazy bez szkodliwych zadymień. Z tych względów pracowano na płytach „Alfa ultra” lub *S. E. Lumière'a*, używając tylko w wyjątkowych wypadkach klisz o największej czułości „Opta” *Lumière'a*. Dla uzyskania szczegółów leżących w dziedzinie widma, pochłanianej już przez kwarc i żelatynę, uczulano klisze, kąpiąc je w roztworze fluoryzującego oleju w benzynie.

§ 2. Warunki występowania pasm.

Jeśli rurę R napelnić wodorem pod ciśnieniem od 20 do 30 mm i przepuścić wyładowanie transformatora połączonego z baterją kondensatorów, wówczas w rurze pojawia się świecąca czerwono wstęga; zabarwienie pochodzi od prążka H_{α} serji Balmera. Nasycenie tej czerwonej barwy zmniejsza się stopniowo; dokoła różowawego już tylko sznurka świecącego pojawia się cienka powłoka zielona i grubsza aureola niebieska; barwa przechodzi następnie poprzez blado-niebieską do jaskrawo białej. Zmiany opisane zachodzą pod wpływem ogrzewania rury R przez prąd elektryczny, co powoduje zwiększanie się prężności pary rtęci w rurze. Przy dalszym wzroście tej prężności wyładowanie przerywa się.

O podobnych zjawiskach wspomina Günther-Schulze¹⁾, który badał łuk rtęciowy w atmosferze gazów obcych i stwierdził, że spadek potencjału w łuku rtęciowym jest tem większy, im bardziej przewodnictwo cieplne dodanego gazu przewyższa przewodnictwo pary rtęci, oraz im większa jest strata energii elektronów przy zderzeniu z cząsteczkami, tego gazu. W szeregu zbadanych przez Günthera-Schulzego gazów wodór stoi na jednym z ostatnich miejsc, to znaczy wywołuje duży spadek potencjału (co zapewne przypisać należy głównie dobremu przewodnictwu cieplnemu wodoru). Wzrost napięcia na elektrodach rury świecącej, spowodowany dodatkiem obcego gazu, powoduje podwyższenie temperatury w rurze, co znów pociąga za sobą wzrost ciśnienia pary rtęci. Przy odpowiedniej gęstości gazu i odpowiednim natężeniu prądu napięcie, temperatura i ciśnienie pary rtęci powodują ciągły wzrost wzajemny, przyczem napięcie rośnie zbyt wolno, tak iż łuk wreszcie gaśnie.

¹⁾ A. Günther-Schulze. ZS. f. Phys., 15, 254, 1923.

Jeśli dobrać natężenie prądu tak, aby równowaga ustaliła się, gdy świecenie znajduje się w jednej z faz pośrednich: różowej lub niebieskiej, wówczas właśnie w widmie świecenia ukazują się wspomniane, a nie obserwowane dotychczas, pasma. Jeśli obraz rury rzucić przy pomocy soczewki na szczelinę spektrografu, wówczas na otrzymanej fotografii można zauważyć, iż siedzibą nośników pasm musi być ów bladoróżowy lub niebieskawy sznurek świecący; w widmie aureoli pasma nie występują, widma zaś powłoki zielonej nie można rozpoznać, gdyż jest ona zbyt cienka, aby dać własny wyraźny obraz.

Rodzaj wyładowań nie gra roli, jeśli tylko zapewniono dostatecznie wysokie napięcie. Włączenie do obwodu iskiernika, który powoduje wystąpienie oscylacji, zmienia tylko nieco zewnętrzny wygląd świecenia. Przy dostatecznie dużym ciśnieniu wodoru w rurze R iskiernik nie wywołuje zresztą żadnych zmian; między elektrodami jego pali się wówczas łuk wysokowoltowy. Pasma występują również przy zasilaniu rury świecącej prądem transformatora Tesli, aczkolwiek mają wtedy małe natężenie; w wielu przypadkach zaledwie widoczne są główce. Fakt ten daje się wyjaśnić małą średnią gęstością prądów Tesli. Na to, że występowanie pasm jest uzależnione od wysokości napięcia, wskazuje jeszcze fakt, iż pasmom towarzyszą zawsze prążki iskrowe rtęci, np. $\lambda 2225 \text{ \AA}$ (dublet Rydberga) $\lambda 2407 \text{ \AA}$, $\lambda 2414 \text{ \AA}$. Jeśli natomiast usunąć z obwodu pojemność, wówczas w widmie świecenia giną pasma, a wraz z nimi i prążki iskrowe.

Niezmiernie charakterystyczny jest wpływ wodoru: pasma występują tylko w jego obecności, z większym, lub z mniejszym natężeniem w zależności od ustosunkowania wzajemnego ciśnień wodoru i pary rtęci oraz warunków elektrycznych, nigdy jednak po całkowitem odpompowaniu wodoru. Ponieważ zaś wodór, filtrowany przez pallad, jest bardzo czysty i ponieważ jedynym zanieczyszczeniem rury świecącej, jak to wynika z opisanego sposobu budowy, czyszczenia i hodowania jej, mogłyby być tylko pary smaru z kranów, które wszak pozostają i po odpompowaniu wodoru, musimy więc dojść do wniosku, że wodór jest czynnikiem niezbędnym dla istnienia pasm.

Należy tu wspomnieć o krótkim referacie Mc Donalda¹⁾, który badając świecenie metanu i acetylenu, znajduje w ich widmach dwie główce, których długości fal zgadzają się z długościami fal głowic pasm, omawianych w niniejszej pracy. Aby wyświetlić sprawę, zbadano widmo rury z elektrodami glinowymi, napełnionej gazem świetlnym, który zawiera około 30% metanu. W widmie świecenia gazu znaleziono szereg pasm, między którymi dwa o głowicach bardzo zbliżonych do głowic pasm ba-

¹⁾ Frank C. Mc Donald, Phys. Rev., 29, 212, 1927.

danych; jednak ani układ innych głowic, ani zagęszczenie prążków w pasmach metanu nie odpowiadało temu, co zaobserwowano w mieszaninie pary rtęci i wodoru. Zgodność z rezultatami Mc Donalda należy przeto uważać za przypadkową.

Obecność wodoru — konieczna, jak wykazano wyżej, — nie jest wystarczająca do powstania nośników badanych pasm. Jeśli mianowicie sfotografować świecenie w pierwszym, czerwonym stadjum, wówczas na spektrogramie pasma nie występują, ukazują się jedynie niektóre prążki łukowe rtęci na podkładzie widma ciągłego wodoru. Świecenie czerwone występuje jednak tylko w rurze chłodnej o temperaturze pokojowej, lub niewiele wyższej; ciśnienie pary rtęci mierzy się wówczas w tysięcznych, najwyżej w setnych częściach mm. Pasma ukazują się dopiero po ogrzaniu rury przez prąd do temperatury dość wysokiej: 150° — 300° C zależnie od fazy świecenia; ciśnienie pary rtęci wyraża się wtedy w setnych lub nawet w dziesiątych częściach atmosfery. Odwrotnie, można świecenie przeprowadzić z fazy różowej do czerwonej i zniszczyć pasma przez oziębienie rury *R*. Widać stąd jasno, że dla powstania nośników pasm niezbędna jest również para rtęci o dostatecznie dużym ciśnieniu.

Ze względu na powyższe, rura z gazem świetlnym otrzymała elektrody glinowe, gaz świetlny zawiera bowiem około 50% wodoru, chodziło więc o to, aby usunąć drugi czynnik decydujący: parę rtęci, i otrzymać wyłącznie pasma węglowodorów. Z tegoż powodu do pompowania tej rury użyto nie pompy rtęciowej, lecz olejnej Edwardsa, przyczem w czasie fotografowania utrzymywano stały przepływ gazu świetlnego.

Dopuszczając do rury *R* powietrze i fotografując jej świecenie, przekonano się, że małe ilości powietrza nie przeszkadzają występowaniu omawianych pasm. Fakt ten dał możliwość używania do następnych doświadczeń wodoru elektrolitycznego, przez co uzyskano znaczną oszczędność na czasie, napełnianie bowiem rury *R* wodorem, filtrowanym przez pallad, wobec dużej jej pojemności, wymaga kilkudziesięciu godzin. Wodór był wywiązywany w voltametrze *W*, zawierającym wodę destylowaną, zakwaszoną kwasem siarkowym, skąd dostawał się do suszki *S* z pięciotlenkiem fosforu. Pozostałe zanieczyszczenia składały się z powietrza i pary kwasu, których wpływ można zaniedbać, skoro już przynależność pasm została ustalona.

Opisane na początku tego paragrafu zmiany, zachodzące w miarę ogrzewania rury *R* przez prąd, pozwalają wnioskować, że dla każdego ciśnienia wodoru istnieje optimum ciśnienia pary rtęci, przy którym pasma posiadają największe natężenie. Dla dokładnego oznaczenia warunków należałoby zbadać, czy najkorzystniejszy stosunek ciśnień cząstkowych jest stały, czy też zależy od wielkości poszczególnych ciśnień, a także, jak wpływają nań temperatura i gęstość prądu. Badanie tych związków na-

potyka duże trudności ze względu na ciepło Joule'a, grające znaczną rolę z powodu konieczności użycia prądów o dużym natężeniu, oraz ze względu na uciążliwość fotometrowania w nadfiolecie. Rozstrzygnięcie tych zagadnień, wymagające zbudowania specjalnej aparatury i licznych doświadczeń wstępnych, będzie przeto celem oddzielnej pracy. Narazie przeprowadzono tylko jakościowe badanie wpływu ciśnienia cząstkowego wodoru w sposób następujący: w rurze R utrzymywano stałe natężenie prądu, kontrolując stałość zapomocą termokrzyża połączonego z galvanometrem; tem samem temperatura rury i ciśnienie pary rtęci pozostawały w przybliżeniu niezmiennie. Ciśnienie wodoru zmieniano w granicach od 2 mm do 40 mm, fotografując wszystkie widma na jednej kliszy. Okazało się, iż natężenie pasm rośnie w miarę wzrostu ciśnienia wodoru, jednak coraz wolniej, osiągając najwyższą wartość przy ciśnieniu 34 mm.

Nie stwierdzono następnego zmniejszania się natężenia aż do ciśnienia 40 mm. Roli ciśnienia pary rtęci nie można było ustalić, ponieważ zmiana jego nie daje się oddzielić w używanej aparaturze od jednoczesnych zmian temperatury i natężenia prądu.

§ 3. Analiza pasm.

Do analizy pasm używano wyłącznie spektrogramów, otrzymywanych przy pomocy spektrografu pryzmatycznego, klisze bowiem uzyskane zapomocą siatki nie nadawały się ze względu na słabość zaczernienia. Spektrograf pryzmatyczny pozwala otrzymać fotografię pasm w przeciągu 15 min. przy pełnym otworze obiektywu i szerokości szczeliny 0,05 mm. Dla uzyskania spektrogramu, na którym prążki pasm byłyby jaknajostrejsze i jaknajlepiej zróżniczkowane, przysyłano obiektyw bardzo znacznie, a szerokość szczeliny zmniejszano do 0,01 mm. Czas naświetlania trwał wtedy 160 godzin. Powiększone odbitki z oryginalnych negatywów podano na rys. 4 tabl. V. Odległości prążków wymierzano zapomocą komparatora i obliczano długości fal przez interpolację między sąsiednimi prążkami rtęci (krzywa dyspersji w tej dziedzinie jest niemal prosta).

Badany układ składa się z czterech dwugłowicowych pasm, wypełniających obszar między $\lambda 2190 \text{ \AA}$ i $\lambda 2537 \text{ \AA}$. Jedna z każdej pary głowic leży na skraju odpowiedniego pasma, druga wewnątrz niego. Obecność głowicy wewnętrznej wskazuje na istnienie gałęzi zerowej. Długości fal głowic zebrane są w tablicy 1 (str. 378).

Dwa pasma skrajne nie były bliżej zbadane, gdyż pasmo $\lambda 2493,7 \text{ \AA}$ występuje zawsze na podkładzie ciągłym o znacznym natężeniu, wskutek czego słabsze prążki nie dają się zaobserwować, drugie zaś $\lambda 2192 \text{ \AA}$ jest rozmyte, daje się bowiem otrzymać tylko na kliszach uczulonych olejem,

T A B L I C A 1.

I	II	III	IV
2493,7 Å	2367,3 Å	2264 Å (?)	2192 Å
2517,5 Å (?)	2388,0 Å	2287,1 Å	2219 Å (?)

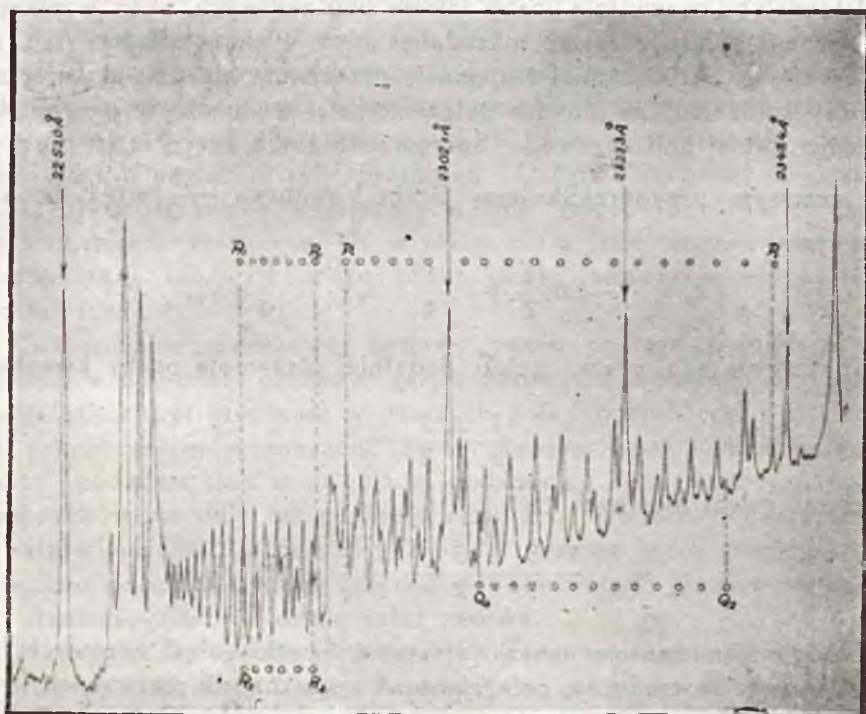
co powoduje nieostrość wskutek rozpraszania światła. Niemniej z dających się obserwować szczegółów można sądzić, że obydwa te pasma mają tę samą budowę, co i pozostałe.

Środkowe pasma dają się zato badać tak dokładnie, jak tylko pozwala zdolność rozdzielcza użytego spektrografu. Rozpatrując je przez mikroskop komparatora, spostrzega się w każdym trzy serje prążków; jedna ciągnie się przez całe pasmo, druga występuje na brzegu od strony fal dłuższych, trzecia zawiera się między głowicami. Pierwsza serja ma natężenie największe, dwie pozostałe—mniejsze. Wspomniana rozciągłość pierwszej serji zmusza do przyjęcia, że stanowi ona gałąź dodatnią, oraz będącą przedłużeniem dodatniej gałąź ujemną. Ekstrapolując ciąg liczb falowych drugiej serji, otrzymuje się jej punkt zbieżności w pobliżu głowicy wewnętrznej, co wskazuje, że jest to gałąź zerowa pasma. O trzeciej serji będzie mowa niżej.

Pierwszą kwestją, nasuwającą się po rozpoznaniu gałęzi, jest prawidłowe ponumerowanie prążków. Istnieją, jak wiadomo, dwa kryteria, służące do uporządkowania prążków pasm: kryterjum zakłóceń w prawidłowości układu prążków i kryterjum natężeniowe. Pierwsze nie może mieć w danym wypadku zastosowania z dwóch względów: po pierwsze dokładność pomiarów jest wogóle zbyt mała, aby można było ustalić drobne przesunięcia niektórych prążków z położenia, które im wyznacza układ pozostałych prążków; po drugie pewna liczba prążków zlewa się z sobą, co jeszcze zmniejsza dokładność pomiaru. Zastosowano więc kryterjum natężeniowe. Rozpatrując szereg prążków gałęzi dodatniej i ujemnej, można zauważyć, że natężenie, małe dla prążków leżących na brzegach pasma, wzrasta powoli w miarę posuwania się ku środkowi pasma, przechodzi przez maximum i prędzej już maleje przy zbliżaniu się do głowicy wewnętrznej. O tym charakterystycznym dla wszystkich znanych pasm rozkładzie natężeń daje pewne pojęcie załączona na rys. 2 krzywa mikrofotometru Molla, o ile uwzględnić nakładanie się prążków na siebie i na tło ciągłe. Symetria rozkładu w gałęzi dodatniej i ujemnej pozwala na wyznaczenie linii zerowej, której natężenie równa się zeru i która winna zaznaczyć się pustym miejscem w szeregu prążków,

jest jednak w paśmie $\lambda 2367 \text{ \AA}$ zakryta przez zagęszczające się w tym miejscu prążki gałęzi zerowej, w paśmie zaś $\lambda 2264 \text{ \AA}$ jeszcze przez prążek, nieco silniejszy od innych prążków pasma, który okazał się rezonansowym prążkiem kadmu $\lambda 2288 \text{ \AA}$, skąd pochodzi wzmianka w § 1 o śladach kadmu w użytej rtęci.

Ustaliwszy położenie linii zerowych, mamy możliwość ponumerowania prążków gałęzi dodatnich i ujemnych, przytem możemy już łatwo rozstrzygnąć, czy należy przyporządkować tym prążkom całkowite, czy



Rys. 2

też ułamkowe liczby kwantowe obrotu. Wiadomo mianowicie, że liczby falowe kolejnych prążków można otrzymać, zaniehbując wyższe potęgi, z równania

$$\nu = A + 2 Bm + Cm^2$$

dla gałęzi dodatnich i ujemnych, z równania zaś

$$\nu_1 = A_1 + Cm^2$$

dla gałęzi zerowych, gdzie stałe A i A_1 mają znaczenie następujące:

$$A = v_{osc} + v_{el} + \frac{h}{8\pi^2 J},$$

$$A_1 = v_{osc} + v_{el}$$

Ponieważ wyrażenie

$$\frac{h}{8\pi^2 J}$$

ma zawsze wartość dodatnią, więc A musi być zawsze większe od A_1 . Gdyby przyjąć całkowite liczby kwantowe obrotu, wówczas A i A_1 przedstawiałyby oczywiście liczby falowe linii zerowych, skąd wynika, że linja zerowa gałęzi zerowej musiałaby mieć większą długość fali, niż linja zerowa gałęzi dodatniej i ujemnej, przeciwnie niż dało doświadczenie (przy założeniu, że głowica gałęzi zerowej wyznacza w przybliżeniu położenie swojej linii zerowej). Sprzeczność znika natychmiast, jeśli linjom zerowym przyporządkujemy liczbę kwantową $-\frac{1}{2}$, wtedy bowiem może być

$$v_0 = A - 2B \cdot \frac{1}{2} + C \cdot \frac{1}{4} \leq A_1 + C \cdot \frac{1}{4} = v'_0.$$

Wobec powyższego prążki gałęzi dodatniej otrzymują liczby kwantowe

$$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

prążki zaś gałęzi ujemnych

$$-\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}, -\frac{7}{2}, \dots$$

Podobną numerację muszą otrzymać prążki gałęzi zerowych, zachodzi tu jedynie trudność, polegająca na zagęszczeniu pierwszych prążków przy głowicy, wskutek czego nie można ich oddzielnie rozpoznać. Ilość zlewających się prążków mogłaby być wyznaczona przez rachunkową ekstrapolację układu pozostałych, gdyby nie pewne okoliczności, o których będzie mowa dalej.

Powróćmy teraz do trzeciej serji prążków. Może ona mieć trzy źródła pochodzenia: 1) może być wypromieniowana przez związek izotopowy, 2) może stanowić przedłużenie gałęzi dodatniej, mianowicie jej część, powracającą od głowicy ku linii zerowej, 3) wreszcie może z gałęzią dodatnią tworzyć układ dwójek. Efekt izotopowy w pasmach leży na granicy mierzalności najdoskonalszych narzędzi optycznych, nie można więc nim wyjaśnić powstania wspomnianej serji. Nie może ona również stanowić przedłużenia gałęzi dodatniej, gdyż natężenie jej prążków, jako

bardzo odległych (w numeracji) od linii zerowej, musiałyby być mniejsze od natężenia ostatnich prążków pierwszej części gałęzi dodatniej, jest natomiast większe, przytem rośnie w miarę posuwania się ku linii zerowej, zamiast maleć. Dodajmy jeszcze, że liczby prążków gałęzi dodatniej i ujemnej muszą być, ze względu na jednakowy rozkład natężenia, w przybliżeniu równe, w tym przypadku zaś gałąź dodatnia miałaby dwa razy większą liczbę prążków od ujemnej.

Musimy zatem przyjąć, że pasma mają budowę dwójkową, wobec czego nadamy poprzednio opisanym gałęziom oznaczenia R_1 i P_1 , druga gałąź dodatnia otrzyma oznaczenie R_2 .

Aby ponumerować prawidłowo prążki gałęzi R_2 , zwróćmy najpierw uwagę na to, że przy rozszczepieniu dwójek, malejącem dla rosnących liczb kwantowych obrotu, główica ograniczająca musi być utworzona przez gałąź o prędszej zbieżności prążków, przy rozszczepieniu rosnącym przez gałąź o powolniejszej zbieżności. Ostatnie zachodzi w pasmach badanych, co wykazuje ekstrapolacja obu gałęzi. Są to więc pasma o rozszczepieniu rosnącym; ale w takim razie linje zerowe obu gałęzi pokrywają się, lub leżą bardzo blisko siebie, numeracja nie następuje więc już trudności.

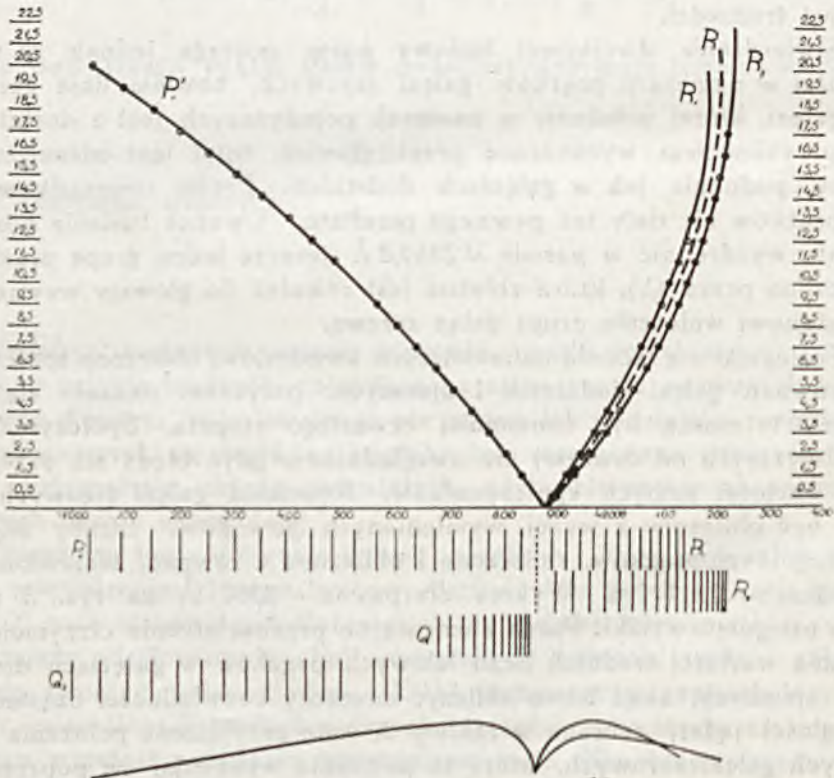
Stwierdzenie dwójkowej budowy pasm, pociąga jednak za sobą trudności w numeracji prążków gałęzi zerowych, bowiem linja zerowa tych gałęzi, której położenie w pasmach pojedynczych jest z dostatecznym przybliżeniem wyznaczone przez główicę, tutaj jest odsunięta od główicy, podobnie jak w gałęziach dodatnich. Próby uporządkowania tych prążków nie dały też pewnego rezultatu. Uważne badanie pozwoliło zato wyodrębnić w paśmie λ 2367,3 Å jeszcze jedną grupę prążków (oznaczoną przez Q_1), która zbieżna jest również do główicy wewnętrznej i stanowi widocznie drugą gałąź zerową.

Posługując się metodą najmniejszych kwadratów, obliczono współczynniki równań gałęzi dodatnich i ujemnych, przyczem okazało się, że równania te muszą być conajmniej czwartego stopnia. Współczynników potęg wyższych od czwartej nie uwzględniano, gdyż błędy ich przekraczają wartości samych współczynników. Równania gałęzi zerowych nie mogły być obliczone z wyżej wymienionych powodów. Liczby falowe poszczególnych prążków, zmierzone i obliczone z równań, zestawione są w tablicach 3, 4, 5 i 6. Wykres dla pasma λ 2367 Å na rys. 3 unaczynia osiągnięte wyniki. Przez elementarne przekształcenie otrzymuje się równania wartości średnich liczb falowych prążków w gałęziach dodatnich i ujemnych, skąd łatwo obliczyć momenty bezwładności cząsteczek i odległości jąder, zebrane w tablicy 2, oraz przybliżone położenia linii zerowych gałęzi zerowych, które to położenia wskazują, że poprzednie rozważania, dotyczące ułamkowości liczb kwantowych rotacji, zachowują

T A B L I C A 2.

λ	J'	l'	J	l
2493,7 Å	$\sim 2,1 \cdot 10^{-40}$	$\sim 1,1 \cdot 10^{-8}$	—	—
2367,3 Å	$1,75 \cdot 10^{-40}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,71 \cdot 10^{-40}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
2264,0 Å	$1,48 \cdot 10^{-40}$	$0,95 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-40}$	$0,90 \cdot 10^{-8}$
2192 Å	$\sim 1,1 \cdot 10^{-40}$	$\sim 0,8 \cdot 10^{-8}$	—	—

moc i po stwierdzeniu budowy dwójkowej pasm. Jeśli bowiem przyjąć całkowite liczby kwantowe obrotu, wówczas położenia prążków zerowych gałęzi zerowych, obliczone jak wyżej, są mniej prawdopodobne od poprzednich, a to ze względu na rozkład natężenia w gałęziach zerowych.



Rys. 3

T A B L I C A 3.

 Pasmo λ 2367,3 Å.

Gałęzie R_1 i P_1						
$\nu = 41875,04 + 27,98 m - 0,514 m^2 - 0,0003 m^4$.						
m	λ	ν obs (R_1)	ν obl (R_1)	ν obs — ν obl	U w a g i	
$41/2$			42179,4 cm^{-1}		} Tu powinna znajdować się głowica	
$39/2$			42181,6 "			
$37/2$			42181,5 "			
$35/2$			42178,0 "			
$33/2$			42174,4 "			
$31/2$			42167,8 "			
$29/2$			42159,3 "			
$27/2$			42149,0 "			
$25/2$	2372,3 Å	42140,9 cm^{-1}	42137,1 "	— 3,8		Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2
$23/2$	2373,2 "	42124,9 "	42123,5 "	1,4		
$21/2$	2374,2 "	42107,3 "	42108,4 "	— 1,1		
$19/2$	2375,0 "	42092,3 "	42092,0 "	0,3		
$17/2$	2376,1 "	42073,7 "	42074,1 "	— 0,4		
$15/2$	2377,2 "	42054,0 "	42055,0 "	— 1,0	Zakryty przez prążek Hg λ 2378 Å	
$13/2$	—	—	42034,6 "	—		
$11/2$	2379,4 "	42015,3 "	42013,1 "	2,2	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2	
$9/2$	2380,8 "	41990,4 "	41990,4 "	0,0	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2	
$7/2$	2382,1 "	41866,8 "	41966,6 "	0,2		
$5/2$	2383,5 "	41941,8 "	41941,7 "	0,1		
$3/2$	2385,0 "	41915,8 "	41915,8 "	0,0		
$1/2$	2386,6 "	41888,6 "	41888,9 "	— 0,3		
m	λ	ν obs (P_1)	ν obl (P_1)	ν obs — ν obl		
$-1/2$	—	—	41860,9 "	—	Linia zerowa.	
$-3/2$	2389,8 "	41831,9 "	41831,9 "	0,0		
$-5/2$	2391,5 "	41802,2 "	41801,8 "	0,4		
$-7/2$	2393,3 "	41770,2 "	41770,7 "	— 0,5		

TABLICA 3 (ciąg dalszy).

m	λ	$\nu_{\text{obs}}(P_1)$	$\nu_{\text{obl}}(P_1)$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{obl}}$	U w a g i
$-9/2$	2395,2 Å	41737,6 cm ⁻¹	41738,5 cm ⁻¹	- 0,9	
$-11/2$	2397,1 "	41704,7 "	41705,3 "	- 0,6	
$-13/2$	2399,0 "	41671,3 "	41670,8 "	0,5	
$-15/2$	2401,1 "	41634,6 "	41635,2 "	- 0,6	
$-17/2$	2403,2 "	41598,2 "	41598,4 "	- 0,2	
$-19/2$	2405,4 "	41560,3 "	41562,5 "	- 2,2	
$-21/2$	—	—	41520,8 "	—	Zakryty przez prążek Hg i 2407 Å
$-23/2$	2410,0 "	41481,0 "	41479,9 "	1,1	
$-25/2$	2412,5 "	41438,8 "	41440,5 "	- 1,7	
$-27/2$	2414,9 "	41397,1 "	41393,5 "	3,6	Zlewa się z prążkiem gałęzi Q ₂
$-29/2$	1417,8 "	41347,5 "	41347,8 "	- 0,3	
$-31/2$	2420,6 "	41300,0 "	41300,4 "	- 0,4	
$-33/2$	2423,6 "	41248,7 "	41251,0 "	- 2,3	
$-35/2$	2426,7 "	41196,0 "	41199,6 "	- 3,6	Zlewa się z prążkiem gałęzi Q ₂
$-37/2$	2429,5 "	41147,5 "	41146,1 "	1,4	Zlewa się z prążkiem gałęzi Q ₂
$-39/2$	2432,9 "	41090,7 "	41090,3 "	0,4	
$-41/2$	2436,3 "	41033,5 "	41032,2 "	1,3	

Gałąź R₂

$$\nu = 41879,23 + 35,138 m - 1,092 m^2 + 0,0133 m^3 - 0,00015 m^4$$

m	λ	$\nu_{\text{obs}}(R_2)$	$\nu_{\text{obl}}(R_2)$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{obl}}$	U w a g i
$45/2$			42228,5 cm ⁻¹		
$43/2$	2367,3 Å	42229,0 cm ⁻¹	42229,9 "	- 0,9	Głowica
$41/2$			42228,6 "		
$39/2$			42226,0 "		
$37/2$			42222,0 "		

TABLICA 3 (ciąg dalszy).

m	λ	$\nu_{\text{obs}}(R_2)$	$\nu_{\text{obl}}(R_2)$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{obl}}$	U w a g i	
$35/2$	2368,0 Å	42216,2 cm ⁻¹	42216,8 cm ⁻¹	— 0,6		
$33/2$	2368,4 „	42210,5 „	42210,2 „	0,3		
$31/2$	2368,9 „	42201,7 „	42202,3 „	— 0,6		
$29/2$	2369,4 „	42192,6 „	42193,0 „	— 0,4		
$27/2$	2370,0 „	42182,0 „	42182,2 „	— 0,2		
$25/2$	2370,6 „	42170,2 „	42170,1 „	0,1		
$23/2$	2371,4 „	42156,3 „	42156,4 „	— 0,1		
$21/2$	2372,3 „	42140,9 „	42141,3 „	— 0,4		
$19/2$	2373,2 „	42124,9 „	42124,6 „	0,3		
$17/2$	2374,2 „	42107,3 „	42106,4 „	0,9	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1	
$15/2$	2375,3 „	42086,4 „	42086,5 „	— 0,1		
$13/2$	2376,6 „	42064,8 „	42064,9 „	— 0,1		
$11/2$	2377,9 „	42040,8 „	42041,5 „	— 0,7		
$9/2$	2379,4 „	42015,3 „	42016,4 „	— 1,1	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1	
$7/2$	2380,8 „	41990,4 „	41989,4 „	1,0	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1	
$5/2$	2382,5 „	41960,6 „	41960,5 „	0,1		
$3/2$	2384,2 „	41930,0 „	41929,5 „	0,5		
$1/2$	2386,1 „	41896,1 „	41896,5 „	— 0,4		
$-1/2$	—	—	41861,4 „	—	Linia zerowa	
Prążki nie przyporządkowane						
λ	ν	Przyna- leżność	U w a g i	Przyna- leżność	ν	λ
2378,7 Å	42026,6 cm ⁻¹			Q_2	41496,1 cm ⁻¹	2407,1 Å
2380,0 „	42003,7 „	Hg ?		Q_1	41465,0 „	2410,9 „
2388,0 „	41862,8 „		← Głowica	Q_2	41431,6 „	2412,9 „
3388,9 „	41847,4 „	Q_1			41422,7 „	2413,4 „

TABLICA 3. (ciąg dalszy).

λ	ν	Przyna- leżność	U w a g i	Przyna- leżność	ν	λ
2389,3 Å	41840,5 cm ⁻¹	Q ₁	Zlewa się z prążkiem gałęzi P ₁ →	Q ₂	41397,1 cm ⁻¹	2414,9 Å
2389,8 „	41831,9 „	Q ₁	←← Zlewa się z prąż- kiem gałęzi P ₁	Q ₂	41360,5 „	2417,0 „
2390,3 „	41822,7 „	Q ₁		Q ₂	41421,0 „	2419,3 „
2391,0 „	41810,4 „	Q ₁			41308,4 „	2420,1 „
2391,8 „	41796,8 „	Q ₁			41288,4 „	2421,3 „
2392,7 „	41781,9 „	Q ₁		Q ₂	41280,2 „	2421,7 „
2393,7 „	41764,3 „	Q ₁			41265,4 „	2422,6 „
2394,3 „	41753,8 „			Q ₂	41239,5 „	2424,1 „
2394,8 „	41745,1 „	Q ₁			41216,6 „	2425,5 „
2396,0 „	41724,2 „	Q ₁	Zlewa się z prążkiem gałęzi P ₁ →	Q ₂	41196,0 „	2426,7 „
2396,3 „	41718,1 „				41160,4 „	2428,8 „
2397,4 „	41700,0 „	Q ₁	Zlewa się z prążkiem gałęzi P ₁ →	Q ₂	41147,5 „	2429,5 „
2398,6 „	41677,8 „	Q ₁			41130,6 „	2430,5 „
2400,6 „	41644,1 „			Q ₂	41102,4 „	2432,2 „
2402,7 „	41607,9 „	Q ₂			41063,2 „	2434,5 „
2404,2 „	41581,9 „	Q ₂		Q ₂	41053,9 „	2435,1 „
2405,6 „	41557,9 „	Q ₂		Q ₂	41001,5 „	2438,2 „

T A B L I C A 4.
Pasma λ 2264 A.

Gałęzie R_1 i P_1					
$\nu = 43698,62 + 36,413 m - 0,738 m^2 + 0,0045 m^3 - 0,00022 m^4$.					
m	λ	ν obs (R_1)	ν obl (R_1)	ν obs — ν obl	U w a g i
$47/2$			44138,5 cm^{-1}		Tu powinna znajdować się główica
$45/2$			44139,6 "		
$43/2$			44138,4 "		
$41/2$			44135,2 "		
$39/2$			44129,9 "		
$37/2$			44122,6 "		
$35/2$			44113,4 "		
$33/2$			44102,5 "		
$31/2$			44089,8 "		
$29/2$	2268,1 $\overset{\circ}{\text{A}}$	44075,8 cm^{-1}	44075,5 "	0,3	
$27/2$	2269,0 "	44058,3 "	44059,5 "	— 1,2	
$25/2$	2269,9 "	44041,6 "	44041,9 "	— 0,3	
$23/2$	2270,9 "	44022,8 "	44022,8 "	0,0	
$21/2$	2271,8 "	44005,3 "	44002,2 "	3,1	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2
$19/2$	2273,0 "	43981,7 "	43980,0 "	1,7	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2
$17/2$	2274,3 "	43955,6 "	43956,4 "	— 0,8	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2
$15/2$	2275,7 "	43929,9 "	43931,4 "	— 1,5	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2
$13/2$	2277,1 "	43902,7 "	43905,0 "	— 2,3	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_2
$11/2$	2278,4 "	43878,0 "	43877,1 "	0,9	
$9/2$	2279,9 "	43847,8 "	43847,9 "	— 0,1	
$7/2$	2281,6 "	43815,7 "	43817,2 "	— 1,5	
$5/2$	2283,1 "	43786,9 "	43785,1 "	1,8	
$3/2$	2284,9 "	43752,3 "	43751,6 "	0,7	
$1/2$	2286,8 "	43715,1 "	43716,6 "	— 1,5	

TABLICA 4 (ciąg dalszy).

m	λ	$\nu_{\text{obs}}(P_1)$	$\nu_{\text{obl}}(P_1)$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{obl}}$	U w a g i
$-1/2$	—	—	43680,2 cm^{-1}	—	Linja zerowa
$-3/2$	2290,6 Å	43642,4 cm^{-1}	43642,3 „	0,1	
$-5/2$	2292,8 „	43601,3 „	43602,9 „	- 1,6	
$-7/2$	2295,0 „	43560,3 „	43561,9 „	- 1,6	
$-9/2$	2297,0 „	43521,0 „	43519,3 „	1,7	
$-11/2$	2299,5 „	43474,5 „	43475,1 „	- 0,6	
$-13/2$	2301,7 „	43423,3 „	43429,1 „	3,2	
$-15/2$	2304,4 „	43382,0 „	43381,4 „	0,6	Zlewa się z prążkiem gałęzi Q
$-17/2$	2307,1 „	43331,8 „	43331,9 „	- 0,1	
$-19/2$	2309,8 „	43280,2 „	43280,5 „	- 0,3	
$-21/2$	2312,8 „	43225,0 „	43227,1 „	- 2,1	Zlewa się z prążkiem gałęzi Q
$-23/2$	2315,6 „	43171,6 „	43171,6 „	0,0	
$-25/2$	2318,8 „	43112,6 „	43114,0 „	- 1,4	
$-27/2$	2321,9 „	43055,2 „	43054,2 „	1,0	Zlewa się z prążkiem gałęzi Q
$-29/2$	2325,3 „	42992,6 „	42992,1 „	0,5	
$-31/2$	2328,6 „	42931,9 „	42927,5 „	4,4	
$-33/2$	2332,2 „	42865,8 „	42860,4 „	5,4	
$-35/2$	2335,8 „	42798,3 „	42790,7 „	7,6	

Gałąź R_2

$$\nu = 43699,84 + 43,88 m - 1,576 m^2 + 0,0484 m^3 - 0,0012 m^4.$$

m	λ	$\nu_{\text{obs}}(R_2)$	$\nu_{\text{obl}}(R_2)$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{obl}}$	U w a g i
$43/2$			44137,2 cm^{-1}		
$41/2$	2264,0 Å (?)	44156,4 cm^{-1}	44142,2 „	14,2	Głowica
$39/2$			44141,6 „		
$37/2$			44138,1 „		

TABLICA 4 (ciąg dalszy).

m	λ	ν obs (R_2)	ν obl (R_2)	ν obs — ν obl	U w a g i
$35/2$	2265,3 \AA	44131,2 cm^{-1}	44131,9 cm^{-1}	— 0,7	
$33/2$	2265,8 „	44122,1 „	44123,3 „	— 1,2	
$31/2$	2266,3 „	44111,9 „	44112,3 „	— 0,4	
$29/2$	2267,0 „	44098,7 „	44099,3 „	— 0,6	
$27/2$	2267,7 „	44084,5 „	44084,2 „	0,3	
$25/2$	2268,6 „	44066,4 „	44067,3 „	— 0,9	
$23/2$	2269,5 „	44049,0 „	44048,7 „	0,3	
$21/2$	2270,5 „	44029,2 „	44028,3 „	0,9	
$19/2$	2271,8 „	44005,3 „	44006,2 „	— 0,9	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1
$17/2$	2273,0 „	43981,7 „	43982,4 „	— 0,7	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1
$15/2$	2274,3 „	43955,6 „	43956,9 „	— 1,3	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1
$13/2$	2275,7 „	43929,9 „	43929,6 „	0,3	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1
$11/2$	2277,1 „	43902,7 „	43900,5 „	2,2	Zlewa się z prążkiem gałęzi R_1
$9/2$	2278,9 „	43870,0 „	43869,3 „	0,7	
$7/2$	2280,6 „	43834,6 „	43836,0 „	— 1,4	
$5/2$	2282,4 „	43799,6 „	43800,4 „	— 0,8	
$3/2$	2284,4 „	43762,8 „	43762,3 „	0,5	
$1/2$	2286,5 „	43721,5 „	43721,4 „	0,1	
$1/2$	—	—	43677,5 „	—	Linia zerowa.

Prążki nie przyporządkowane

λ	ν	Przyna- leżność	U w a g i	Przyna- leżność	ν	λ
2287,1 \AA	43710,9 cm^{-1}		← Głowica		43416,1 cm^{-1}	2302,6 \AA
2289,5 „	43665,1 „			Q_2 (?)	43400,5 „	2303,4 „
2289,9 „	43657,1 „		Zlewa się z prążkiem gałęzi P_1 →	Q_2	43382,0 „	2304,4 „
2290,2 „	43650,4 „			Q_2	43345,0 „	2306,4 „

TABLICA 4 (ciąg dalszy).

λ	ν	Przynależność	U w a g i	Przynależność	ν	λ
2291,0 Å	43635,6 cm ⁻¹			Q ₂	43308,4 cm ⁻¹	2308,3 Å
2292,2 „	43613,1 „			Q ₂	43270,7 „	2310,3 „
2293,2 „	43593,7 „		Zlewa się z prążkiem gałęzi P ₁ →	Q ₂	43225,0 „	2312,8 „
2293,4 „	43589,3 „			Q ₂	43187,7 „	2314,8 „
2294,3 „	43572,8 „			Q ₂	43142,9 „	2317,2 „
2295,5 „	43549,8 „			Q ₂	43098,5 „	2319,6 „
2296,3 „	43535,8 „		Zlewa się z prążkiem gałęzi P ₁ →	Q ₂	43055,2 „	2321,9 „
2298,1 „	43501,5 „			Q ₂	43001,2 „	2324,8 „
2298,5 „	43493,6 „			Q ₂	42950,4 „	3227,6 „
2298,9 „	43485,8 „			Q ₂	42896,0 „	2330,5 „
2300,2 „	43462,0 „			Q ₂	42841,6 „	2333,5 „
2301,0 „	43445,6 „	Q ₂ (?)		Q ₂	42783,3 „	2336,7 „

Dwa fakty zwracają jeszcze uwagę: brak głowic, utworzonych przez gałęzie R_1 , oraz brak gałęzi P_2 . Pierwszy tłumaczy się rozkładem natężenia, z którego jakościowo zdaje sprawę wykres na rys. 3, drugi zbyt małą dyspersją spektrografu i małym natężeniem prążków, wskutek czego druga gałąź ujemna nie daje się wyróżnić, jakkolwiek występowanie szeregu prążków, nie dających się zaliczyć do innych gałęzi, zdaje się wskazywać na jej istnienie.

§ 4. Dyskusja wyników.

Opisane fakty, dotyczące wpływu wodoru i pary rtęci na występowanie pasm, w związku z wysoką czystością tych składników pozwalają wnioskować z pewnością, iż pasma są wypromieniowane przez związek rtęci z wodorem. Momenty bezwładności cząsteczek tego związku są jednak mniejsze od momentów cząsteczek promieniujących pasma Hulthéna. Inne jest również cieniowanie, mianowicie ku czerwieni. Występowanie nowych pasm jedynie przy wysokich potencjałach i zawsze w towarzystwie prążków iskrowych wskazuje na możliwość związku jonowego. Hipoteza takiego związku znajduje potwierdzenie w podanej

T A B L I C A 5.

 Pasmo λ 2493,7 Å.

λ	ν	Przyna- leżność	U w a g i	Przyna- leżność	ν	λ
2493,7 Å	40088,2 cm ⁻¹		← Głowica	R ₁	39738,6 cm ⁻¹	2515,7 Å
2497,0 „	40036,0 „	R ₁	Głowica (?) →		39710,0 „	2517,5 „
2497,9 „	40022,2 „	R ₁		P ₁	39687,0 „	2519,0 „
2498,8 „	40007,8 „	R ₁		P ₁	39660,7 „	2520,6 „
2499,8 „	39991,5 „	R ₁		P ₁	39632,4 „	2522,4 „
2500,8 „	39975,4 „	R ₁		Q	39625,3 „	2522,9 „
2501,8 „	39959,2 „	R ₁		P ₁	39603,8 „	2524,2 „
2502,7 „	39944,1 „	R ₁		Q	39591,9 „	2525,0 „
2503,8 „	39927,1 „	R ₁ , R ₂ (?)	← Podwójny	P ₁	39572,2 „	2526,3 „
2505,3 „	39903,1 „	R ₁ , R ₂ (?)	← Podwójny	Q	39555,6 „	2527,3 „
2506,0 „	39891,6 „	R ₁		P ₁	39535,9 „	2528,6 „
2507,3 „	39872,0 „	R ₁		Q	39516,8 „	2529,8 „
2508,5 „	39852,8 „	R ₁		P ₁	39508,8 „	2530,3 „
2509,9 „	39830,3 „	R ₁		Q	39495,2 „	2531,2 „
2511,2 „	39810,0 „	R ₁		P ₁	39471,1 „	2532,7 „
2512,6 „	39787,9 „	R ₁		Q	39461,6 „	2533,3 „
2514,0 „	39764,8 „	R ₁		P ₁	39437,6 „	2534,9 „

przez Ludloff'a ¹⁾ zależności kierunku cieniowania od liczby elektronów w cząsteczce. Mianowicie pasma są cieniowane ku czerwieni, jeśli liczba elektronów jest parzysta, przeciwnie zaś przy nieparzystej liczbie elektronów w cząsteczce. Cieniowanie zmienia się więc na przeciwne, jeśli np. od wodoru jakiegoś pierwiastka przechodzimy do wodoru sąsiedniego pierwiastka w układzie perjodycznym. Wiele zbadanych pasm stosuje się do powyższej reguły, zwłaszcza podlegają jej pasma wszystkich wodoroków. Wprawdzie wszystkie te pasma należą do związków, utworzonych z atomów obojętnych, niemniej regułę Ludloff'a można uogólnić

¹⁾ H. Ludloff, *Naturwissenschaften*, 44, 981, 1926.

T A B L I C A 6.

Pasma λ 2192 Å.

λ	ν	Przyna- leżność	U w a g i	Przyna- leżność	ν	λ
2192 Å	45609 cm ⁻¹		← { Między temi dłu- gościami fali za- wartajest głowica	R ₁	45358 cm ⁻¹	2204,0 Å
2193 „	45582 „			R ₁	45327 „	2205,5 „
2194,8 „	45548 „	R ₁		R ₁	45295 „	2207,1 „
2195,5 „	45534 „	R ₁		R ₁	45258 „	2208,9 „
2196,4 „	45515 „	R ₁		R ₁	45223 „	2210,6 „
2197,3 „	45497 „	R ₁		R ₁	45182 „	2212,6 „
2198,6 „	45470 „	R ₁		R ₁	45137 „	2214,8 „
2199,8 „	45445 „	R ₁		R ₁	45088 „	2217,2 „
2201,1 „	45418 „	R ₁	Głowica ? →		45042 „	2219,5 „
2202,5 „	45389 „	R ₁			44999 „	2221,6 „

i na związki jonowe. Słuszność takiego uogólnienia może być stwierdzona oczywiście dopiero po zbadaniu szeregu związków; kierując się jednak analogią do widm seryjnych, w których układy trójek zamieniają się na układy dwójek, lub odwrotnie, albo przy przejściu do sąsiedniego pierwiastka w układzie perjodycznym, albo przy jonizacji, możemy uważać uogólnioną regułę Ludloff'a za prawdopodobną. Z drugiej strony, ponieważ powyższa reguła ma zastosowanie tylko do słabo wzbudzonych cząsteczek, w których elektron promieniujący znajduje się blisko reszty cząsteczki, można też przypuścić, że nośnikiem badanych pasm jest znacznie odkształcona cząsteczka wodorku rtęci obojętnego, który przy słabszym wzbudzeniu promieniuje pasma Hult'héna.

Godne uwagi są zmiany, zachodzące w widmie ciągłym towarzyszącym pasmom. Naogół przy wszelkich prężnościach pa.y rtęci rozciąga się na całym obszarze nadfioletu znane ciągłe widmo wodoru. Jak to zostało wykazane przez autora w poprzedniej pracy¹⁾, natężenie tego widma zmienia się wraz z prężnością pary rtęci, jednak w rozkładzie natężeń niema w żadnej dziedzinie nagłego spadku, jakby tego należało oczeki-

¹⁾ H. Jeżewski, Spraw. Pol. Tow. Fiz., III, 161, 1927.

wać podług hipotezy Schülera i Wolfa¹⁾). Rozkład natężeń w widmie ciągłym zmienia się wszakże przy tych specjalnych warunkach w jakich występują pasma. Nakładanie się pasm na widmo ciągłe powoduje, zwłaszcza przy małej dyspersji, pozorną zmianę rozkładu natężeń w widmie ciągłym; obok tego jednak zdaje się nieraz występować i zmiana rzeczywista, polegająca na prędszym i nieciągłym spadku natężenia w kierunku fal krótszych w porównaniu do spadku normalnego. Niedawno ukazała się praca Herzberga²⁾), w której autor zbija hipotezy Schülera i Wolfa, Francka i Blacketta³⁾), oraz Takahashi⁴⁾), dotyczące powstawania widma ciągłego wodoru, wskazując na szereg faktów, nie dających się wyjaśnić przy pomocy tych hipotez, bądź też stojących z nimi w wyraźnej sprzeczności. Herzberg przyznaje jednak słusznie, że hipoteza Francka i Blacketta zachowuje wartość jeśli chodzi o widma ciągłe, przylegające do pasm od strony długofalowej, odrzuca jedynie jej zastosowanie do wyjaśnienia widma o tak wielkiej rozciągłości, jak widmo ciągłe wodoru. Na miejsce wspomnianych hipotez Herzberg wysuwa jeszcze jedną przypisującą emisję widma ciągłego wodoru rozpadowi jonów H_2^+ i wykazuje, że wszystkie znane fakty dają się łatwo i dobrze przy jej pomocy wytłumaczyć. O jednym tylko fakcie w pracy Herzberga nie ma żadnej wzmianki, mianowicie o zmianach w rozkładzie natężeń widma ciągłego wodoru, spowodowanych obecnością par metali, zaobserwowanych przez Schülera i Wolfa, a w szczególności, wyżej wspomnianym, przypadku również i przez autora niniejszej pracy. Na tym właśnie fakcie Schüler i Wolf oparli w znacznej części swą hipotezę, autor zaś niniejszej pracy starał się wykazać, że interpretacja Schülera i Wolfa jest nie do utrzymania.

Występowanie opisanych wyżej zmian w rozkładzie natężeń widma ciągłego przy pojawieniu się pasm zdaje się rzucać nieco światła na mechanizm wpływu par metali, przyczem nie zachodzi potrzeba żadnych dodatkowych założeń, wystarcza przyjąć hipotezy Herzberga, oraz Francka i Blacketta. Mianowicie, z chwilą pojawienia się obok wodoru pary rtęci, ilość jonów H_2^+ musi zmniejszyć się, ze względu na to, że część elektronów zderza się z atomami rtęci, zamiast z cząsteczkami wodoru, liczba zaś ostatnich zmniejsza się wskutek dysocjacji przez zderzenia drugiego rodzaju z wzbudzonymi atomami rtęci. W myśl hipotezy Herzberga natężenie widma ciągłego wodoru musi się zatem

¹⁾ H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys., 33, 42, 1925; ZS. f. Phy. 35, 477, 1926.

²⁾ G. Herzberg, Ann. d. Phys., 84, 565, 1927.

³⁾ P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys., 34, 389, 1925.

⁴⁾ Y. Takahashi, Jap. Journ. of Phys., 4, 103, 1927.

zmniejszyć, co jest zgodne z faktami. Jeśli zaś warunki zostaną tak dobrane, że powstanie duża ilość cząsteczek wodoru rtęci, wówczas wystąpią przylegające do pasm widma ciągle rozpadu wodoru rtęci (w myśl hipotezy Francka i Blacketta), które, nakładając się na widmo ciągłe wodoru, spowodują zmiany w rozkładzie natężenia. W podobny sposób można wyjaśnić wyniki, otrzymane przez Schülera i Wolfa, które można zresztą tłumaczyć nakładaniem się samych pasm, analogicznych do opisanych w niniejszej pracy (Schüler i Wolf stosowali silne pola elektryczne), lub nawet zwykłych pasm wodorów metali. Schüler i Wolf twierdzą wprawdzie, że spadki natężenia w widmie ciągłym wodoru zachodzą w pobliżu rezonansowych prążków metali i nie wspominają o występowaniu jakichkolwiek pasm; pierwszy z tych faktów można jednak uważać za przypadkowy, pasma zaś mogły nie występować dość wyraźnie, aby je można było jako takie rozpoznać, tembardziej, iż spektrogramy Schülera i Wolfa są wogóle dość niewyraźne. Dobrą ilustracją złudzenia, jakie może powstać przy powierzchniowym badaniu, jest druga z załączonych w poprzedniej pracy¹⁾ krzywych fotometrycznych, której spadek, zachodzący właśnie przypadkowo w pobliżu rezonansowego prążka rtęci $\lambda 2537 \text{ \AA}$, jest spowodowany przez to, że w tym miejscu kończą się pasma wodorowo-rtęciowe Hulthéna, dające się rozpoznać tylko na kliszy. Naturalnie tylko uważne powtórzenie prac Schülera i Wolfa może rozstrzygnąć, czy podane wyjaśnienie jest słuszne, należy jednak stwierdzić, że stosuje się ono dobrze do faktów obserwowanych przez autora niniejszej pracy.

CZEŚĆ DRUGA.

SERJE PRAŻKOWE RTĘCI.

§ 1. Wstęp.

W r. 1920 ukazała się praca Francka²⁾, której celem było wykazanie, że występowanie wyższych wyrazów seryj prążkowych zależy przede wszystkim od dopływu energii, to znaczy od prędkości wzbudzających elektronów, która jest zbyt mała w zwykłych rurkach widmowych, czem się tłumaczy brak dalekich prążków w świeceniu tych rurek.

¹⁾ H. Jeżewski, l. c.

²⁾ J. Franck, ZS. f. Phys. 1, 2, 1920.

Jak wiadomo, rośnie promień toru elektronowego wzbudzonego atomu proporcjonalnie do kwadratu liczby porządkowej promieniowanego prążka. Przy odpowiedniej gęstości gazu średnica wzbudzonego atomu może się więc łatwo stać większa od średniej odległości atomów. Przyjmując, że to nie jest możliwe, mamy w pierwotnym ujęciu Bohra wytłumaczenie faktu, że np. serja Balmera, która w widmie chromosfery posiada do 30 prążków, ma ich w widmach rurek wodorowych zaledwie kilkanaście: gęstość chromosfery jest mała w porównaniu z gęstością gazu w rurce Geisslera. W miarę postępu badań poczęły się jednak wyłaniać wątpliwości, czy opisany pogląd jest słuszny ¹⁾.

Rozważając badania nad absorpcją pary sodu, dokonane przez Wooda, który otrzymał 50 prążków serji głównej, dochodzi Franck do wniosku, że miliony atomów mogą znajdować się między jądrem, a krążącym dokoła niego na pięćdziesiątym torze elektronem, bowiem w warunkach doświadczalnych Wooda średni odstęp atomów był rzędu 10^{-7} cm, podczas gdy średnica pięćdziesiątego toru wynosi $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm. Ponieważ zaś swobodna droga elektronów w tych samych warunkach jest rzędu 10^{-4} cm, a prędkość elektronu na pięćdziesiątym torze zbyt mała, aby zderzenia jego powodowały utratę energii, elektron nie doznaje więc przeszkód ani przy przelocie na pięćdziesiąty tor, ani podczas ruchu na nim.

Rozważając następnie badania nad zderzeniami elektronowemi, Franck określa warunki potrzebne do otrzymania dalekich prążków seryj emisyjnych: należy użyć wysokich potencjałów, aby dostarczyć ilość energii, niezbędną do odrzucenia elektronu na odpowiednie tory; nadają się do tego dobrze oscylacyjne wyładowania kondensatorów, których jednak wadą są wielkie chwilowe natężenia prądu, wywołujące rozszerzenie, lub nawet zanik prążków, wskutek działania silnych pól jonowych na elektrony wzbudzonych atomów (zjawisko Starka). Dobrze jest przeto używać mieszaniny dwóch gazów o znacznie różniących się potencjałach wzbudzenia, przyczem ciśnienie gazu o niższym potencjale wzbudzenia powinno stanowić drobny ułamek ciśnienia drugiego gazu. Przy odpowiednim dobraniu napięcia prądu wzbudzającego, powinno się wtedy otrzymać tylko widmo gazu o niższym potencjale wzbudzenia, w którym prążki nie będą rozszerzone dzięki małej ilości jonów.

Jeśli chodzi o widmo rtęciowe, to żaden z badaczy nie poszedł dotychczas drogą, wskazaną przez Francka. Dalekie prążki seryj $2^3P_i - m^3D_i$ były wprawdzie otrzymywane przez wielu autorów, jednak w sposób przypadkowy, w warunkach niedość określonych; interpretacja zaś otrzymywanych przez nich wyników wydaje się zamało przekonywu-

¹⁾ Literatura u Francka l. c.

jąca. Dingle¹⁾ otrzymuje prążki serji $2^3P_2 - m^3D_3$ aż do $m=21$ w świeceniu pary destylującej z łuku rtęciowego. Procopiu²⁾ bada widma łuków metalicznych i dochodzi do wyniku, że w atmosferze wodoru, gazu świetlnego, lub pary wodnej prążki seryj łukowych doznają osłabienia i rozszerzenia, ostatnie prążki giną nawet zupełnie. Tłumaczy to tem, że elektrony mogą krążyć po odległych orbitach tylko wtedy, gdy odległości międzycząsteczkowe są dostatecznie duże, pogład obalony już przez Francka. Hayner³⁾ znalazła prążki seryj $2^3P_i - m^3D_i$ w świeceniu zapóźnionem rtęci. Podaje ona następującą tabelkę, dotyczącą stosunków natężeniowych prążków serji $2^3P_2 - m^3D_3$.

Oznaczenie prążka	Stosunek natężenia w świeceniu zapóźnionem do natężenia w łuku
$2^3P_2 - 3^3D_3$	1 : 100
$2^3P_2 - 4^3D_3$	1 : 2
$2^3P_2 - 5^3D_3$	1 : 1
$2^3P_2 - 6^3D_3$	Natężenie w świeceniu zapóźnionem większe od natężenia w łuku
$2^3P_2 - 7^3D_3$	Natężenie w świeceniu zapóźnionem znacznie większe od natężenia w łuku
$2^3P_2 - 8^3D_3$	Występuje tylko w świeceniu zapóźnionem.

Dla wyjaśnienia tych stosunków opiera się Hayner na wynikach Turnera i Comptona⁴⁾, którzy znaleźli, że prążki dalsze są pochłaniane przez świecącą parę w większym stopniu, niż prążki początkowe. Ponieważ w łuku jest wiele atomów w stanach 2^3P_i , w świeceniu zapóźnionem zaś znacznie mniej, co ma wynikać z małego natężenia prążka $\lambda 2536,7 \text{ \AA}$, zatem wyższe wyrazy seryj $2^3P_i - m^3D_i$ muszą być w łuku absorbowane w stopniu większym, niż w świeceniu zapóźnionem; stąd ich nieobecność pozorna w łuku, a występowanie w świeceniu zapóźnionem.

Rayleigh⁵⁾ otrzymuje prążki serji $2^3P_2 - m^3D_3$ w świeceniu pary destylującej „przez którą prąd już nie przepływa”, nie może ich zaś wykryć nawet przy najdłuższych czasach naświetlania klisz w świeceniu

¹⁾ H. Dingle, Proc. Roy. Soc. (A), 100, 167, 1921.

²⁾ St. Procopiu, C. R., 175, 217, 1922; C. R. 176, 504, 1923; Ann. de Phys. (10), 1, 89, 1924.

³⁾ L. Hayner, ZS. f. Phys., 35, 365, 1925.

⁴⁾ L. Turner and K. T. Compton, Phys. Rev. (2), 25, 606, 1925.

⁵⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A), 108, 262, 1925.

łuku. Sądzi on, że prążki te mają swoje źródło w obszarze nazewnątrz łuku, i w ten sam sposób tłumaczy rezultaty dawniejszych badań, dokonanych przez Milnera¹⁾, Mc Lennana²⁾ i Dingle'a, którzy wszyscy mieli w swoich lampach dość dużą przestrzeń między łukiem a okienkiem, służącym do obserwacji. Jaka jest przyczyna świecenia w obszarze otaczającym łuk, gdzie jest siedlisko potrzebnej do tego energii, o tem Rayleigh nic nie mówi. Dopiero w swej następnej pracy, również zajmującej się świeceniem pary destylującej z łuku, wypowiada Rayleigh³⁾ pogląd, że brak wyższych prążków w łuku jest spowodowany przez działanie pól atomowych. Wyjaśnienie takie jest w istocie jednoznaczne z pierwotnem wyjaśnieniem Bohra.

Wreszcie Venkatesachar⁴⁾ bada wpływ gęstości pary rtęci na występowanie dalekich prążków i znajduje, że natężenie ich rośnie ze wzrostem gęstości pary rtęci. Rozważania teoretyczne Venkatesachara, któremi stara się on objaśnić swoje wyniki, można streścić w następujących punktach: 1) atom słabo wzbudzony doznaje zderzenia drugiego rodzaju z atomem normalnym, przyczem powstają dwa atomy obdarzone nadmierną energią kinetyczną; 2) jeden z tych atomów, doznając zderzenia z atomem słabo wzbudzonym, oddaje mu swą energję, dzięki czemu powstaje atom silnie wzbudzony; 3) przy powiększaniu gęstości pary prawdopodobieństwo powyższych zderzeń rośnie, wskutek czego wzrasta ilość atomów silnie wzbudzonych, maleje ilość atomów słabo wzbudzonych, co powoduje odpowiednie zmiany w rozkładzie natężeń widma.

Szereg obserwacyj widma rtęci w różnych warunkach, dokonanych przez autora niniejszej pracy, rzuca zdaje się nieco światła na poruszone wyżej zagadnienia. Używano przytem aparatury, opisanej już w § 1 części pierwszej.

§ 2. Warunki występowania dalekich prążków seryj łukowych rtęci.

Jeśli wzbudzić świecenie w rurze, nie zamkniętej słupem rtęci, przy pomocy wyładowań oscylacyjnych (ogrzawszy nieco uprzednio rurę, aby umożliwić przejście prądu), wówczas w widmie świecenia występuje szereg seryj, jak $2^3P_i - m^3D_i$, $2^1P_1 - m^3D_i$, $2^1P_1 - m^1D_2$, $2^1P_1 - m^1S_0$, a w nich dalekie prążki, zlewające się u granic seryj w widma pozornie ciągle. Wyniki pomiarów i obliczeń podano w następujących niżej tablicach.

¹⁾ Milner, Phil. Mag., 636, 1910.

²⁾ Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A), 87, 256, 1912.

³⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A), 112, 14, 1926.

⁴⁾ B. Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. (A), 117, 11, 1927.

Serja $2^3P_2 - m^3D_3$ (rys. 5, koniec serji przy prążku λ 2536,7 Å)Granica: $2^3P_2 = 40138,3 \text{ cm}^{-1}$

m	13	14	15	16	17	18	19	20	21
$-^3D_3$	λ 2531,69	2525,84	2521,32	2517,45	2514,26	2511,64	2509,47	2507,47	2505,87
	ν 39487,8	39579,2	39651,5	39711,1	39761,4	39802,9	39837,3	39869,1	39894,5

Liczby powyższe są wzięte z tablic Paschena - Götze¹⁾.

Rys. 5

Serje $2^3P_1 - m^3D_2$ i $2^3P_1 - m^3S_1$

(rys. 5)

Granica: $2^3P_1 = 44768,9 \text{ cm}^{-1}$

m		7	8	9	10	11	12	13
$-^3D_2$	λ	2358,48*)	2323,30*)	2303,2	2290,4	2280,2	2272,3	2266,5
	ν	42495,8	43029,5	43404,8	43647,4	43842,6	43995,1	44100,0
$-^3S_1$	λ	2340,60*)	2315,4	2298,2	2286,0	2277,0	2270,5	—
	ν	42711,5	43176,1	43499,3	43731,4	43904,2	44000,7	—

*) Podług Paschena - Götze.

1) Paschen - Götze, Seriengesetze der Linienpektren, Berlin, 1922.

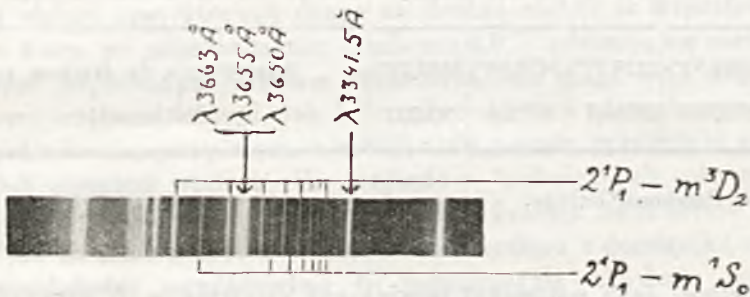
Serja $2^1P_1 - m^1S_0$

(rys. 6)

Granica: $2^1P_1 = 30112,5 \text{ cm}^{-1}$

m	5	6	7	8	9	10	11	12
$-1S_0$	λ 3801,9*)	Zakryty przez trójkę 3663,3654 3650	3545,2	3501,5	3463,1	3432,4	3415,8	3400,9
	ν 26294,7		28198,7	28550,6	28867,2	29125,4	29266,9	29395,2

*) Podług Paschena - Götzego 3801,67.



Rys. 6

Ponieważ rura R jest otwarta, rtęć może destylować do środkowej odnogi C , która ma temperaturę pracowni; dlatego też prężność pary rtęci w R jest mała (dziesiąte części mm najwyżej). Temperatura rury R nie gra przytem żadnej roli; ogrzewając R w piecyku elektrycznym do 500°C (bez grzania rura ma około 50°C), nie zaobserwowano żadnych zmian w widmie.

Powiększanie natężenia prądu powoduje zwiększenie natężenia prążków, oraz ich rozszerzenie; ponadto za końcem serji $2^3P_2 - m^3D_3$ występuje widmo ciągle graniczne (Seriengrenzspektrum), dotychczas nie obserwowane. Przy zwiększaniu pojemności w obwodzie elektrycznym ostatnie prążki serji ulegają nieznacznemu rozszerzeniu. Takież wpływ ma powiększanie mety iskrowej.

Zamykając rurę R rtęcią, otrzymuje się w niej parę nasyconą, której prężność daje się łatwo zmieniać przy pomocy piecyka. Okazuje się wtedy, że już przy ciśnieniu kilku mm (dokładnie nie można ciśnienia wymierzyć, gdyż wierzchołek zamykającego słupa rtęci musi znajdować się oczywiście wewnątrz piecyka) we wszystkich serjach pozostaje tylko kilka, najwyżej kilkanaście początkowych prążków, podczas gdy dalsze

Serje $2^1P_1 - m^3D_i$ i $2^1P_1 - m^1D_2$

(rys. 6)

Granica: $2^1P_1 = 30112,5 \text{ cm}^{-1}$

m	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$-^3D_1$	λ 3591,48*) ν 27835,9	Prążki dalsze tej serji zlewają się z prążkami serji $2^1P_1 - m^3D_2$. Prawdopodobnie udałoby się je rozpoznać przy użyciu spektro- grafu o większej dyspersji.							
$-^3D_2$	λ 3590,95*) ν 27840,0	3523,0*)	3477,85*)	3446,0	3423,0	3406,0	3393,0	3382,5	3374,0
		28377,2	28745,5	29010,4	29205,4	29351,1	29463,7	29555,1	29629,5
$-^1D_2$	λ 3592,97*) ν 27824,4	3524,27*)	3478,98*)	3447,22*)	Analogicznie do prążków serji $2^1P_1 - m^3D_1$				
		28366,7	28736,4	29001,0					

*) Podług Paschena-Götzege.

nikną zupełnie. Jeśli natomiast powiększyć ciśnienie w R' przez dodatek gazów obcych, pracując jednak z parą rtęci nienasyconą o małej gęstości (rura R otwarta), wówczas serje występują jak i poprzednio, aż do ostatnich wyrazów, jakkolwiek natężenie tych ostatnich prążków zmniejsza się stopniowo aż do zera ze wzrostem gęstości obcego gazu. Aby wystąpiły one na nowo, należy podnieść napięcie prądu. W ten sposób otrzymano ostatnie prążki serji przy dodatku powietrza o ciśnieniu do 20 mm (bez powiększania napięcia), a przy dodatku wodoru nawet przy 60 mm ciśnienia i temperaturze około 800°C (piecyk gazowy dla uniknięcia przebicia rury R przez iskrę), wzbudzając świecenie prądami Tesli.

Dodatek powietrza zdaje się nie wpływać na szerokość prążków, natomiast dodanie wodoru działa wybitnie w kierunku zmniejszenia szerokości prążków, lecz obserwacja ich jest wtedy utrudniona przez ciągłe widmo wodoru, względnie przez pasma wodorowo-rtęciowe. Dodawane gazy są wraz z parą rtęci wzbudzane do świecenia, jednak słabo; w przypadku wodoru pojawiają się w widmie cztery pierwsze prążki serji Balmera o natężeniu małym, w obecności powietrza również słabo pasma azotowe.

Nie chcąc dodawać gazów obcych, można zmniejszyć szerokość prążków przez użycie prądów o mniejszem natężeniu chwilowem, np. wyłączając z obwodu iskiernik, lecz pozostawiając pojemność. Transfor-

mator Tesli nie nadaje się do tego celu, gdyż rura R zostaje nieuchronnie przebita, jeśli jest w niej tylko para rtęci.

§ 3. Dyskusja wyników.

Opisane wyniki sprawdzają wszystkie przewidywania Francka, pewnego wyjaśnienia wymaga tylko wpływ gęstości pary rtęci. Zanikanie dalszych prążków w widmie pary o większej gęstości, nawet przy małym natężeniu prądu, może mieć źródło w zderzeniach drugiego rodzaju, których wydajność musi być znacznie większa przy spotkaniach atomów jednakowych, niż przy spotkaniach atomów rtęci z cząsteczkami gazów obcych. Z drugiej strony przyczyną tego zjawiska może być niedostateczna energia elektronów, których droga swobodna maleje ze wzrostem gęstości pary, a które po przekroczeniu prędkości $4,9 V$ zderzają się niesprężysto z każdym napotkanym atomem obojętnym, nie mogą więc nagromadzać stopniowo większej energii, jak to mogły czynić w atmosferze wodorowej z małą domieszką pary rtęci, zderzając się prawie sprężysto z cząsteczkami, lub atomami wodoru. Ze względów technicznych nie można zaś dostatecznie podnieść napięcia, nie powiększając nadmiernie natężenia prądu, jak to można zrobić w przypadku wodoru z domieszką rtęci. Najprawdopodobniej współdziałają tu jednocześnie obydwie wymienione przyczyny.

Wyniki Procopiu, pozornie sprzeczne z tu opisanymi, dadzą się łatwo wyjaśnić, jeśli przypuścić, że gęstości par metalicznych w jego łukach były zbyt duże bezwzględnie lub w stosunku do użytych napięć, lub że silnemu wzbudzeniu ulegały nie tylko atomy metali, lecz także dodawanych gazów obcych. W ostatnim przypadku za znikanie i rozszerzenie ostatnich prążków seryj byłaby odpowiedzialna nie duża gęstość gazu, jak sądził Procopiu, lecz duża gęstość jonów w łuku.

Interpretacja L. Hayner, jakkolwiek może być słuszna, nie jest jednak wystarczająca. Przyjmując, że tylko pochłanianie atomów w stanach 2^3P_i jest przyczyną obserwowanych przez nią zjawisk, nie możnaby zrozumieć wyników autora niniejszej pracy.

Mniemanie Rayleigha, iż dalekie prążki seryj mają źródło swego pochodzenia w obszarze na zewnątrz łuku, zdaje się nie odpowiadać rzeczywistości wobec opisanych tu wyników, stwierdzających że prążki te występują w samym łuku (rura świecąca jest całkowicie wypełniona jednolitem świeceniem).

Występowanie dalekich prążków w świeceniu zapóźnionem u Rayleigha, Hayner i innych jest widocznie związane z tem, że przy destylacji metalu, której towarzyszy spadek ciśnienia i gęstości, pewna

ilość odpowiednio wzbudzonych w łuku atomów, wydostając się szybko, może zdążyć wypromieniować swą energię poza łukiem przed doznaniem jakichkolwiek zakłóceń. W samym łuku zaś gęstość pary rtęci jest zbyt duża (zderzenia drugiego rodzaju), a także natężenie prądu i związana z niem gęstość jonów.

W doświadczeniach Venkatesachara gęstość prądu, a zatem i gęstość jonów, była widocznie dostatecznie mała, aby dalekie prążki mogły wystąpić, a jednocześnie dość duża, aby spowodować widoczne na spektrogramach rozmycie i małe natężenie prążków. Rozważania teoretyczne Venkatesachara wydają się nieco ryzykowne. Przedewszystkiem należy zauważyć, że są one oparte na badaniach, przeprowadzonych w nader wąskich granicach (największa gęstość pary odpowiadała ciśnieniu 2 mm), procesy zaś przyjęte przez Venkatesachara nie są bynajmniej jedynymi, jakie mogą zachodzić. Wystarczy wskazać na możliwość zderzeń drugiego rodzaju atomów silnie wzbudzonych z normalnymi, które to zderzenia mogą prowadzić do zwiększenia energii kinetycznej zderzających się atomów, lub do utworzenia dwu atomów słabo wzbudzonych. Np. atomy w stanach 12^3D_3 , 13^3D_3 i t. d., przechodząc do stanu 2^3P_2 , mogą przeprowadzić atomy normalne do stanu 2^3P_2 , przyczem wydajność powinna być bardzo duża, ponieważ energje tych dwóch przejść różnią się nieznacznie. Zbudowanie dokładnej teorii wymagałoby uwzględnienia wszystkich takich możliwych procesów, co nie jest w tej chwili możliwe nietylko ilościowo, ale nawet jakościowo. Trzeba dodać wreszcie, że hipoteza Venkatesachara nie nadaje się zupełnie do wyjaśnienia wyników, otrzymanych przez innych badaczy.

Nota dodatkowa.

Kilka faktów, dotyczących pasm rtęciowych.

Stwierdzono, że pasmo $\lambda 2345\text{\AA}$, zauważone w emisji pierwszy raz przez Grotriana¹⁾, nie występuje przy użyciu wyładowań oscylacyjnych, natomiast pojawia się zawsze przy wzbudzaniu świecenia prądem transformatora. Zjawisko to można wytłumaczyć, przyjmując że cząsteczki rtęci, analogicznie do cząsteczek wodoru, ulegają dysocjacji przez prądy o dużym natężeniu, istniejące chwilowo przy oscylacjach. W ten sposób da się również wyjaśnić brak pasma $\lambda 2345\text{\AA}$ w widmach zwykłych lamp rtęciowych. Wylączając iskiernik, a pozostawiając w obwodzie pojemność, można otrzymać w widmie jednocześnie pasmo $\lambda 2345\text{\AA}$ i dalekie prążki seryj łukowych (rys. 7).

¹⁾ Grotrian, ZS. f. Phys., 5, 148, 1921.

W ostatnio ogłoszonych pracach Rayleigh¹⁾ opisuje wykrytą przez siebie budowę pasma pochłaniania rtęci $\lambda 2540 \text{ \AA}$. Ponieważ Rayleigh badał pochłanianie rtęci w obecności powietrza, ciekawe więc byłoby potwierdzenie jego wyników dla czystej pary rtęci. Użyto w tym celu rury kwarcowej zamkniętej, zawierającej parę kropel rtęci, która przed odcięciem od aparatury była starannie wyhodowana i wypompowana do próżni pozaroentgenowskiej, poczem odcięta pod próżnią. Posługując się ciągłym widmem płonącego magnezu i ogrzewając opisaną rurę aż



Rys. 7

do 500°C , otrzymano na spektrogramach wyraźną strukturę pasma $\lambda 2540 \text{ \AA}$, identyczną z wykrytą przez Rayleigha.

Streszczenie wyników.

1. Wykryto nowy układ pasm w nadfiolecie, promieniowany przy wyładowaniach w mieszaninie wodoru i pary rtęci i określono częściowo warunki jego występowania.

2. Pasma te, wykazujące budowę dwójkową, zostały częściowo zanalizowane, przyczem obliczono równania niektórych gałęzi.

3. Wielkości momentów bezwładności, obliczone z powyższych równań, okazały się mniejsze od obliczonych dla pasm wodorowo-rtęciowych Hulthéna; również cieniowanie jest inne — ku czerwieni.

4. Wysoka czystość aparatury i użytych składników skłania do wniosku, że nośnikami nowych pasm są jednak cząsteczki wodoru rtęci.

5. Fakty wymienione wyżej pozwalają na przypuszczenie, że albo nośnikami nowych pasm są te same, jednak bardzo znacznie odkształcone cząsteczki, które promieniają pasma Hulthéna, albo też nowe pasma pochodzą od związku jonowego, co może znaleźć potwierdzenie w fakcie, iż pasmom towarzyszą zawsze prąжки iskrowe rtęci.

¹⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A), 111, 456, 1926; Proc. Roy. Soc. (A), 114, 620, 1927; Nature, 118, 767, 1926; Nature, 119, 387, 423, 778, 1927.

6. Ostatnie przypuszczenie mogłoby też znaleźć oparcie w regule Ludloffa, która musi być jednak w tym celu odpowiednio uogólniona, przyczem można kierować się analogią do widm seryjnych.

7. Zmiany w rozkładzie natężenia w widmie ciągłym wodoru, spowodowane obenością par metali, można wytłumaczyć nakładaniem się widm ciągłych rozpadu cząsteczek wodorków metali na widmo ciągłe wodoru, przyczem należy się oprzeć na hipotezach Herzberga, oraz Francka i Blacketta.

8. Wszystkie przewidywania Francka, dotyczące warunków występowania dalekich prążków seryjnych, zostały doświadczalnie potwierdzone, przyczem zaobserwowano szereg dalekich prążków, oraz widmo ciągłe, przylegające do granicy serji $2^3P_2 - m^3D_3$.

9. Wyniki dawniej dokonanych badań nad dalekimi prążkami otrzymywały jednolitą interpretację, utrzymaną naogół w ramach rozważań Francka.

10. Opisano kilka faktów, związanych z emisją i absorpcją pasmową w parze rtęci.

Pozwalam sobie wyrazić najgłębszą wdzięczność Panu Prof. Dr. S. Pieńkowskiemu za Jego doświadczone i pełne życzliwości kierownictwo niniejszą pracą.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 16 czerwca 1928.

Szczepan Szczeniowski.

O selektywnem odbiciu elektronów od kryształów.

Sur la réflexion sélective des électrons par les cristaux.

Sommaire.

On sait que, d'après la nouvelle mécanique ondulatoire¹⁾, on associe à tout élément matériel possédant une énergie W un phénomène périodique de fréquence ν donnée par la relation du quantum $\nu = \frac{W}{h}$ (h —constante de Planck).

Ce phénomène périodique associé à une particule de masse m est une onde répartie tout autour de la particule et analogue à une onde stationnaire dont la particule constitue une singularité.

D'après la théorie de la relativité sa fréquence est

$$\nu = \frac{mc^2}{h}$$

pour un observateur qui lui est lié (m —masse de la particule, c —vitesse de la lumière dans le vide); pour un observateur qui voit passer la particule avec une vitesse v le phénomène périodique se présente comme une onde plane dont la fréquence est

$$\nu = \frac{mc^2}{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1)$$

et dont la phase se propage avec une vitesse

$$u = \frac{c^2}{v}. \quad (2)$$

La longueur de cette onde calculée à partir de (1) et (2), pour des valeurs de v petites par rapport à c , est

¹⁾ L. de Broglie: Ondes et mouvements, Paris, 1926.

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

S'il s'agit d'une onde associée à un électron ayant parcouru une chute de potentiel V , on trouve

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV}}$$

(e charge de l'électron), ou en faisant le calcul

$$\lambda = \frac{12,22}{\sqrt{V}} \quad (3)$$

(λ en unités Ångström, V en volts).

On peut s'attendre à ce que ces ondes planes présentent des phénomènes de diffusion par la matière et d'interférence semblables à ceux des ondes électromagnétiques de même longueur et que, par conséquent, les électrons se comportent, sous certains rapports, comme des photons. Notamment, pour des valeurs de V dépassant une dizaine de volts, les ondes associées aux électrons devraient présenter certaines analogies aux rayons X.

Ce phénomène a été, en effet, mis en évidence par Davisson et Germer¹⁾ qui ont pu observer, par une méthode analogue à celle de Laue, la diffraction par un cristal de nickel des ondes associées à un faisceau d'électrons ayant parcouru une chute de potentiel de 50 à 500 volts. Les longueurs d'onde calculées d'après leurs résultats, pour différentes valeurs du potentiel accélérateur, n'étaient pas conformes à celles données par la formule (3); ces auteurs ont donc supposé une déformation du réseau cristallin au voisinage de la surface du cristal qui seule intervient dans le phénomène de diffusion des électrons.

Une autre expérience due à G. P. Thomson²⁾ et analogue aux expériences de diffraction des rayons X par une agglomération d'un grand nombre de petits cristaux non orientés (Debye-Scherrer) a permis de trouver les longueurs des ondes associées à des électrons de 17 à 60KV, cette fois en très bon accord avec la théorie.

Vu les divergences entre les résultats de ces deux expériences nous avons repris l'étude de la diffraction cristalline des électrons par une méthode différente des deux précédentes quoique également empruntée à la spectroscopie des rayons X; notamment par la méthode bien connue du cristal tournant (Bragg).

¹⁾ C. Davisson and L. H. Germer, Phys. Rev. *30*, 705, 1927.

²⁾ G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A), *117*, 600, 1928.

La fig. 1 présente la coupe de l'appareil employé. K désigne un ruban de tungstène chauffé électriquement et servant de source d'électrons; ces derniers, ayant parcouru la chute du potentiel accélérateur entre S et O_1 , pénétraient dans une enceinte métallique munie de deux rodages coniques; celui de dessous permettait de faire tourner le cristal A (bismuth) autour d'un axe passant par son plan; celui d'en haut assurait les mouvements rotatoires autour du même axe à un cylindre de Faraday P , destiné à recevoir la charge transportée par les électrons dans diverses directions et pour divers angles d'incidence.

On faisait le vide à l'aide de deux pompes à condensation de mercure disposées en parallèle; les vapeurs de mercure étaient arrêtées par des pièges à neige carbonique. Les rodages étaient graissés à la graisse dite de Ramsay, les autres joints étaient fermés à la picéine.

Le cylindre de Faraday était relié à un électromètre à quadrants à l'aide d'un fil traversant l'un des cônes rodés et isolé par un bouchon d'ambre. On mesurait la charge qui pénétrait dans le cylindre en un temps donné en disposant les deux rodages de manière à ce que le cylindre soit toujours atteint par les électrons réfléchis régulièrement.

En faisant varier progressivement l'angle d'incidence et en maintenant le courant de chauffage du ruban en tungstène rigoureusement constant on a pu tracer des courbes d'intensité du faisceau électronique réfléchi en fonction de l'angle d'incidence.

La fig. 2 montre les courbes obtenues pour trois voltages différents; chaque courbe présente une suite de maxima correspondants aux différents ordres de réflexion et dont les positions sont en bon accord avec la formule de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4)$$

où θ désigne le complément de l'angle d'incidence, n l'ordre de réflexion et d la distance réticulaire correspondant au plan du clivage.

L'équation (4) permet de trouver les valeurs de λ pour différents potentiels accélérateurs des électrons; la distance d a été évaluée par l'analyse aux rayons X du cristal employé.

Comme le montre le tableau suivant, la concordance entre les valeurs de λ calculées à partir de nos mesures (λ_{calc}) et celles données par la formule (3) (λ_{mes}) est tout à fait satisfaisante.

V	λ_{mes}	λ_{calc}
62 V	1,48 Å	1,55 Å
139	1,02	1,04
240	0,78	0,79

Il existe toutefois une légère divergence entre les valeurs mesurées et calculées qui semble croître systématiquement lorsque V diminue. Elle correspondrait à une diminution de la longueur d'onde lorsque l'électron pénètre dans la matière et permettrait de définir un indice de réfraction pour les électrons μ , fonction du potentiel accélérateur V .

La comparaison de λ_{mes} et λ_{calc} permet de dresser le tableau suivant de l'indice de réfraction du bismuth pour des électrons de vitesses différentes.

V	μ
62 V	1,047
139	1,020
240	1,013

L'allure de cet indice en fonction de V est tout à fait semblable à celle qu'a trouvée Rupp¹⁾ pour différents métaux dans un travail exécuté simultanément avec le nôtre. Ce physicien a analysé, à côté de ses propres expériences, les expériences de Davison et de Germer; d'après son interprétation, les résultats de ces deux auteurs sont conformes à la théorie mais présentent de faibles écarts dans le même sens que ceux de ses expériences. La concordance rigoureuse des mesures de Thomson avec la théorie semble provenir de la très grande valeur du potentiel accélérateur employé.

Notons toutefois que dans les résultats des recherches de Davison, de Germer et de Rupp ainsi que dans les nôtres les divergences entre λ_{mes} et λ_{calc} sont à peine supérieures aux erreurs expérimentales. L'existence d'une réfraction des électrons lents est donc encore sujette à caution.

Le seul fait établi expérimentalement d'une façon rigoureuse est la nature ondulatoire de l'électron, la faculté d'interférence des ondes qui lui sont associées et leur diffusion par la matière.

Je tiens à remercier le Prof. S. Pieńkowski de m'avoir confié ce sujet et pour les conseils qu'il a bien voulu me donner.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 14 août 1928.

¹⁾ E. Rupp, Ann. der Phys., 85, 981, 1928.

Zgodnie z poglądami L. de Broglie, z każdą cząsteczką materjalną jest nierozdzielnie związane pewne drganie harmoniczne o częstości ν , danej przez związek

$$\nu = \frac{mc^2}{h}, \quad (1)$$

w którym m oznacza masę cząsteczki, c prędkość światła, zaś h stałą Plancka. Związek powyższy jest analogiczny do znanego z teorii kwantów związku Einsteina

$$h\nu = E$$

(E — energia fotonu), gdyż według teorii względności mc^2 oznacza ilość energii, równoważną masie m cząsteczki.

Opierając się na teorii względności oraz na analogjach pomiędzy zasadą Fermata znaną z optyki i mechaniczną zasadą najmniejszego działania, możemy wywnioskować, że przy założeniu de Broglie z cząsteczką o masie m , poruszającą się z prędkością v , związana jest pewna fala płaska o częstości drgań

$$\nu = \frac{mc^2}{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (2)$$

rozchodząca się w przestrzeni z prędkością

$$u = \frac{c^2}{v}. \quad (3)$$

Prędkość zatem tych fal de Broglie jest zawsze większa od prędkości światła. Z wzoru (2) wynika, że fale te posiadają silną dyspersję; a zatem prędkość grupy tych fal różni się znacznie od prędkości fazowej. Rachunek wykazuje, że prędkość grupowa fal de Broglie jest równa prędkości v cząsteczki materjalnej, związanej z temi falami. Z taką samą prędkością v rozchodzą się również osobliwości fali — przyczem promienie, według których rozchodzą się fale de Broglie, pokrywają się z torami cząsteczek. Można zatem uważać cząsteczkę bądź za grupę fal de Broglie, bądź też za osobliwość takiej fali — sprawa nie jest jeszcze wyjaśniona.

Można przypuszczać, że fale de Broglie posiadają cechy wspólne wszystkim ruchom falowym, a więc w szczególności, że ulegają one ugięciu, natrafiając na przeszkody, oraz że interferują ze sobą. Z wzorów (2) i (3) wynika, że dla wartości v małych w stosunku do c długość fal de Broglie jest dana przez wzór

$$\lambda = \frac{h}{mv}; \quad (4)$$

ze względu na bardzo małą wartość stałej h , długości fal de Broglie są zatem bardzo małe, pomimo olbrzymiej prędkości rozchodzenia się tych fal. Przy tej samej prędkości ruchu różnych cząsteczek materialnych najdłuższe fale de Broglie odpowiadają oczywiście elektronom, ze względu na ich najmniejszą masę. Opierając się na analogii z falami elektromagnetycznymi, możemy zatem spodziewać się, że najłatwiej można wykazać istnienie interferencji i uginania fal de Broglie dla fal związanych z elektronami. Jednocześnie, stwierdzając istnienie zjawisk uginania i interferencji dla wiązek elektronów, wykażemy, że z ruchem elektronu związane jest pewne zjawisko falowe, a więc potwierdzimy słuszność założeń de Broglie.

Zamiast podawać wartość prędkości elektronu mówimy zwykle o różnicy potencjałów, jaką elektron musiałby przebyć, aby uzyskać daną prędkość. Jeżeli oznaczymy nabój elektronu przez e , zaś różnicę potencjałów przez V , wówczas z zasady zachowania energii otrzymujemy bezpośrednio związek

$$eV = \frac{1}{2}mv^2,$$

skąd

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}.$$

Podstawiając tę wartość do wzoru (4), znajdujemy

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV}}.$$

Jeżeli wartość V wyrazimy w voltach, to, podstawiając znane wartości e , h i m , otrzymujemy

$$\lambda = \frac{12,22}{\sqrt{V}} \text{ \AA}. \quad (5)$$

Stosując zatem różnicę potencjałów około 150 V, otrzymujemy fale de Broglie długości 1 \AA.

Można przypuszczać, że fale takie zachowują się pod pewnemi względami podobnie do fal röntgenowskich; dotyczy to zwłaszcza uginania i interferencji tych fal. Jeżeli zatem fale de Broglie padają na kryształ, wówczas powinniśmy otrzymać zjawiska ugięcia, analogiczne do tych, jakie spotykamy, gdy fale röntgenowskie przechodzą przez kryształ.

Pierwsze potwierdzenie doświadczalne tych przypuszczeń zawdzięczamy Davissonowi i Germerowi¹⁾; doświadczenie, wykonane przez

¹⁾ C. Davisson and L. H. Germer, Phys. Rev. 30, 705, 1927.

nich odpowiada metodzie Lauego, stosowanej w dziedzinie promieni Röntgena.

Autorzy ci rzucali wąską wiązkę elektronów, wychodzących z rozżarzonego drucika wolframowego, na kryształ niklu. Elektrony padały prostopadle na powierzchnię kryształu, którą stanowiła jedna z płaszczyzn siatkowych. Wartości potencjału przyspieszającego były zmieniane od 30 do 400 woltów, dzięki temu długość fal de Broglie zmieniała się od $2,2 \text{ \AA}$ do $0,6 \text{ \AA}$.

W tych warunkach okazało się, że z powierzchni kryształu wychodził szereg ugiętych wiązek elektronowych, bardzo wyraźnie zaznaczonych, których kierunki były rozmieszczone w przestrzeni tak, jak tego należało spodziewać się na podstawie analogji z promieniami Röntgena. Każda z wiązek odpowiadała pewnej wartości potencjału przyspieszającego — ściślej mówiąc, pojawiała się już przy potencjale nieco niższym, osiągała największe natężenie przy pewnej wartości potencjału i znikiała stopniowo przy dalszym wzroście potencjału. Wobec tego zatem każda z wiązek odpowiadała fali de Broglie określonej długości, tak jak to spotykamy przy zastosowaniu metody Lauego w dziedzinie promieni röntgenowskich¹⁾.

Należy tu jednak zaznaczyć, że odpowiedniość pomiędzy falami de Broglie a falami röntgenowskimi nie była zupełna. Kierunki ugiętych wiązek elektronowych różniły się nieco od obliczonych na podstawie danych, dotyczących budowy siatki krystalicznej niklu, oraz wzoru (5). Dzięki temu mogły powstać wątpliwości co do przyporządkowania wiązek znalezionych wiązkom przewidywanym. Davisson i Germer przeprowadzili przyporządkowanie to w sposób taki, że długości fali de Broglie, obliczone z danych doświadczenia, okazały się większe, niż długości, obliczone z wzoru (5). Aby wytłumaczyć odchylenia tego rodzaju, autorzy ci przypuścili, że w powierzchniowych warstwach kryształu, w których jedynie zachodzi rozpraszanie wiązek elektronów, siatka krystaliczna ulega pewnemu ściśnięciu. Dzięki temu odległości pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami siatkowymi, równoległymi do powierzchni kryształu są znacznie mniejsze w tych warstwach, niż w głębi kryształu, stanowiąc zaledwie od 0,7 do 0,9 wartości normalnej. Jeżeli w rachunkach uwzględnimy tę deformację siatki, otrzymamy prawidłowe wartości długości fali.

Davisson i Germer podkreślają wpływ warstewki powierzchniowej gazów adsorbowanych, która zacięra zjawisko ugięcia—po usunięciu tej warstewki przez wygrzanie kryształu wiązki ugięte stają się bardzo

¹⁾ Davisson i Germer otrzymali również i wiązki elektronowe ugięte o innym charakterze — przypisują je oni siatce powierzchniowej kryształu.

wyraźne. W doświadczeniach tych ciśnienie resztek gazu nie przekraczało 10^{-7} mm słupa rtęci.

Innego rodzaju doświadczenie, dotyczące uginania wiązek elektronów przez siatki krystaliczne, zostało wykonane przez G. P. Thomsona¹⁾. Thomson ugiął wiązki elektronowe nie zapomocą dużego pojedynczego kryształu, lecz przy przechodzeniu przez nieuporządkowany zbiór drobnych kryształków. Metoda, użyta przez tego autora, odpowiadała w zupełności metodzie Debye'a-Scherrera, używanej w dziedzinie promieni Röntgena.

Thomson stosował wąską wiązkę promieni katodowych, przyspieszanych przez różnicę potencjałów od 17000 do 60000 V; wiązka ta padała prostopadle na cienką blaszkę metalową, grubości rzędu 10^{-5} cm. Za blaszką znajdowała się klisza, na której, po wywołaniu, dawały się zauważyć współśrodkowe pierścienie, otaczające ślad wiązki pierwotnej. Pierścienie te w zupełności odpowiadają pierścieniom Debye'a-Scherrera — na niektórych fotografiach można było nawet zauważyć na pierścieniach symetrycznie rozłożone pasy silniejszego i słabszego zaczerwienienia, świadczące o częściowym uporządkowaniu kryształków w blaszce.

Długości fal de Broglie, obliczone w zwykły sposób ze stałych siatki użytych przez Thomsona blaszek oraz ze średnic pierścieni i wymiarów przyrządu, zgadzały się w zupełności z długościami, obliczonymi na podstawie wzoru (5). W sprzeczności zatem z przypuszczeniami Davisona i Germera nie można było wykryć deformacji siatki krystalicznej. Również i b. wysoka próżnia nie okazała się konieczną dla otrzymania pierścieni.

Tak więc pomiędzy wynikami Davisona i Germera oraz Thomsona istniała sprzeczność. W celu wyjaśnienia tej sprawy zastosowałem do badania ugięcia wiązek elektronowych metodę, nie nasuwającą wątpliwości przy interpretacji znaczenia otrzymanych wiązek ugiętych, oraz pozwalającą osiągnąć większą dokładność w pomiarze długości fali. Metodę taką otrzymałem przez nieznaczną zmianę znanej ogólnie metody Bragga. Opiera się ona na selektywnym odbijaniu fali röntgenowskiej przez płaszczyzny siatkowe kryształu; wartość dopełnienia θ kąta selektywnego odbicia związana jest z długością fali odbitej λ znaną zależnością Bragga

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

w której d oznacza odległość pomiędzy dwiema następującymi po sobie płaszczyznami siatkowymi, równoległymi do powierzchni kryształu. Znajac stałą siatki d użytego kryształu, wystarczy zatem zmierzyć wartości ką-

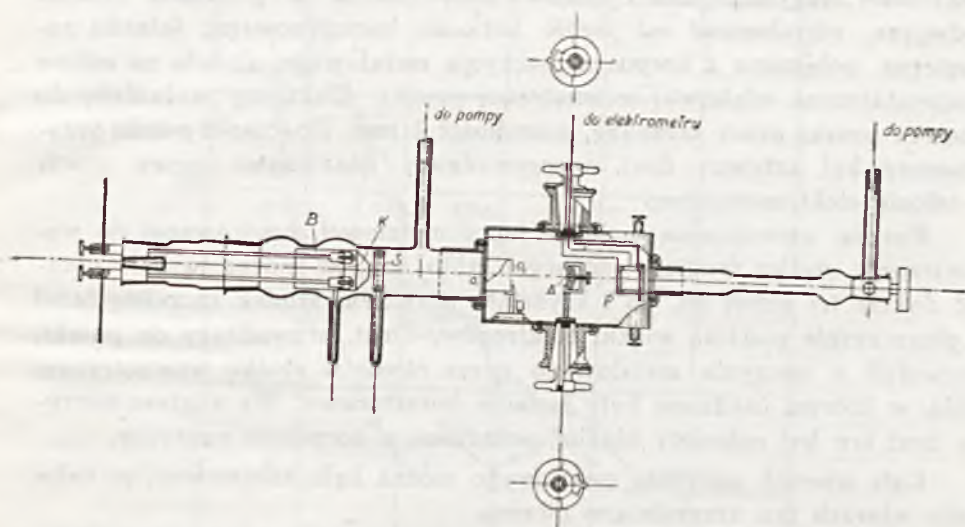
¹⁾ G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A), 117, 600, 1928.

tów selektywnego odbicia, by móc wyznaczyć odpowiednią długość fali.

Przekrój przyrządu, użytego do badań, przedstawiony jest na rys. 1.

Źródłem elektronów była taśma wolframowa K , żarzona prądem o natężeniu od 4 A do 8 A, płynącym z baterji akumulatorów o napięciu 4 V. Stałość prądu sprawdzano przy pomocy amperomierza. Prąd był doprowadzony do taśmy przez dwa pręty żelazne, osadzone na szlifach również żelaznych, uszczelnionych smarem Ramsaya.

Taśma była otoczona osłoną metalową B , zaopatrzoną w otwór, przed którym znajdowała się siatka metalowa S ; elektrony uzyskiwały swą prędkość, przebiegając spadek potencjału pomiędzy siatką a taśmą, a następnie dodatkowy niewielki spadek potencjału pomiędzy siatką a prze-



Rys. 1

szłoną O_1 . Poprzez otwór średnicy 1 mm w tej przesłonie wąska wiązka elektronów wchodziła do naczynia metalowego kształtu cylindra, wykonanego z grubej blachy mosiężnej. Następnie elektrony przechodziły przez otwór w drugiej przesłonie O_2 (również średnicy 1 mm) i wreszcie padały na powierzchnię kryształu A .

Zarówno naczynie metalowe jak i obie przesłony były połączone z ziemią; siatce S nadawano potencjał ujemny rzędu kilkunastu woltów, zaś taśmie wolframowej potencjał ujemny, charakteryzujący prędkość elektronów.

Powierzchnię kryształu (bizmutu) stanowiła jedna z jego naturalnych płaszczyzn łupliwości — powierzchnia ta wynosiła około 0,3 cm². Kryształ osadzony był na wewnętrznym stożku metalowego szlif, tak, że można go

było obracać dokoła osi prostopadłej do kierunku wiązki elektronów o 90° w jedną i w drugą stronę od położenia, w którym elektrony padały normalnie na jego powierzchnię; oś obrotu leżała na powierzchni kryształu. Kąt obrotu można było odczytywać na podziałce, umieszczonej na zewnętrznym, nieruchomym stożku szlifu. Oprawa kryształu była odizolowana od wewnętrznego stożka szlifu zapomocą korka bursztynowego, uszczelnionego piceiną; poprzez otwór w stożku prowadził nazewnątrz izolowany drut, połączony z oprawą kryształu.

Elektrony, padające na kryształ, były na jego powierzchni rozpraszane nieregularnie we wszystkich kierunkach; prócz tego część ich mogła ulegać selektywnemu odbiciu. Do badania rozproszenia, względnie odbicia, elektronów służyła puszka Faradaya *P*. Puszka ta posiadała ścianki podwójne, odizolowane od siebie korkami bursztynowymi; ścianka zewnętrzna, połączona z korpusem naczynia metalowego, służyła za osłonę elektrostatyczną właściwej wewnętrznej puszeki. Elektrony wchodziły do wnętrza puszeki przez szczelinę, szerokości 1 mm. Do ścianki puszeki przyłutowany był sztywny drut, wyprowadzony nazewnątrz przez otwór w osłonie elektrostatycznej.

Puszka umieszczona była na łapce metalowej, umocowanej do wewnętrznego stożka drugiego (górnego) szlifu, tak, że można ją było obracać dokoła tej samej osi, co i kryształ, przyczem środek szczeliny leżał w płaszczyźnie padania wiązki elektronów. Drut, prowadzący do puszeki, wychodził z naczynia metalowego przez otwór w stożku wewnętrznym szlifu, w którym osadzone były izolacje bursztynowe. We wnętrzu naczynia drut ten był osłonięty blachą, połączoną z korpusem naczynia.

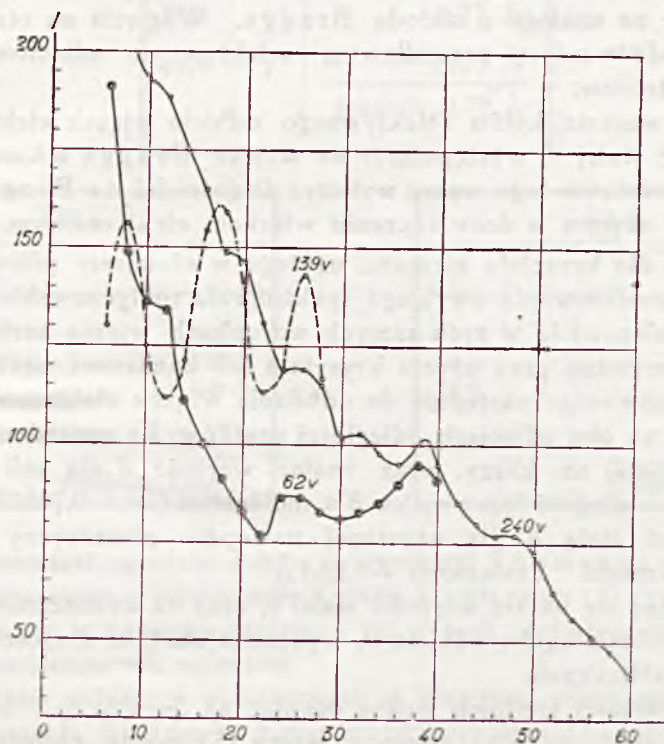
Cały wierzch naczynia metalowego można było zdejmować; po nałożeniu wierzch ten uszczelniano piceiną.

W naczyniu wytwarzano próżnię przy pomocy dwóch równoległych działających pomp dyfuzyjnych, ustawionych w sposób wskazany na rysunku; próżnię wstępną dawała pompa olejna Hyvac. Pary rtęci wymrażano przy pomocy mieszaniny stałego dwutlenku węgla z eterem. W tych warunkach, przy nieprzerwanem działaniu pomp, tak, jak to miało miejsce w czasie pomiarów, można było osiągnąć we wnętrzu naczynia ciśnienie rzędu 10^{-4} mm słupa rtęci.

Pomiar prowadzono w sposób następujący. Przy pomocy szlifu ustawiano kryształ pod różnemi kątami w stosunku do wiązki elektronów, tak że kąt θ , występujący we wzorze Bragga, a więc dopełnienie kąta padania, zmieniał się co dwa stopnie, poczynając od zera aż do kilkunastu stopni. Jednocześnie przy pomocy podziałki kątowej ustawiano puszkę Faradaya tak, aby do jej wnętrza dostawały się tylko elektrony, odbite regularnie od powierzchni kryształu, a zatem obracano zawsze szlif górny o kąt dwa razy większy niż szlif dolny.

Prąd elektronowy, ładujący puszkę Faradaya, mierzono przy pomocy elektrometru kwadrantowego; jedna z par kwadrantów była uziemiona, zaś druga połączona z puszką Faradaya. Mierzono czas potrzebny na to, aby igła elektrometru wychyliła się o określony kąt. Czułość elektrometru była taka, że 1 mm wychylenia na skali, odległej na 1,5 metra od lusterka elektrometru, odpowiadał różnicy potencjałów kwadrantów około $2 \cdot 10^{-4}$ wolt.

W czasie pomiarów stosowano trzy wartości potencjału przyśpieszającego: 62, 139 i 240 V; dla każdego z tych potencjałów otrzymano krzywą, wskazującą zależność natężenia prądu elektrycznego, pły-



Rys. 2

ącego do puszkę Faradaya, od kąta θ . Oczywiście, przy danej wartości potencjału przyśpieszającego, prędkości wszystkich elektronów, padających na kryształ, nie były jednakowe, ze względu na zmieniające się w pewnych granicach prędkości własne elektronów, wybiegających z rozżarzonej taśmy wolframowej. Ponieważ jednak stosowano słabe żarzenie taśmy więc niepewność co do prędkości elektronów nie wywoływała w wartości potencjału przyśpieszającego niepewności, przekraczającej 1 wolt, co można było zaniedbać wobec wartości tego potencjału.

Gdybyśmy mieli do czynienia z samym tylko rozpraszaniem elektronów na powierzchni kryształu, wówczas krzywe nasze miałyby przebieg prawidłowy — jeżeli natomiast na rozproszenie nakłada się jeszcze odbicie selektywne, wówczas dla odpowiednich kątów otrzymamy silniejsze prądy, niż dla kątów sąsiednich, co odbija się w postaci wygięć na krzywej. Na krzywych, przytoczonych na rys. 2, możemy zauważyć wyraźnie takie wygięcia, rozłożone w prawidłowych odstępach; gdybyśmy krzywe wykreślili w skali $\sin \theta$ a nie θ , odstępki te stałyby się równe sobie dla każdej krzywej (w granicach błędu doświadczalnego).

Zjawisko ma zatem taki charakter, jakiego można się było spodziewać, opierając się na analogji z metodą Bragga. Wygięcia na otrzymanych krzywych odpowiadają prawidłowym selektywnym odbiciom różnych rzędów elektronów.

Znając wartości kątów selektywnego odbicia wiązek elektronowych oraz wartość stałej d , występującej we wzorze Bragga $n\lambda = 2d \sin \theta$, można na podstawie tego wzoru wyliczyć długości fal de Broglie, odpowiadających użytym w doświadczeniu wiązkom elektronowym.

Stają d dla kryształu bizmutu, użytego w niniejszej pracy, wyznaczono przy zastosowaniu zwykłego spektrografu röntgenowskiego. Sfotografowano mianowicie w tych samych warunkach widma serji K molibdenu, otrzymywane przy użyciu kryształu soli kamiennej, oraz kryształu bizmutu, stosowanego następnie do odbijania wiązek elektronowych. Porównywując na obu zdjęciach odległości prążków $K\alpha$ molibdenu od śladu wiązki nieugiętej na kliszy, oraz znając wartość d dla soli kamiennej ($d = 3,814 \text{ \AA}$ i długość fali prążka $K\alpha$ molibdenu ($\lambda_{K\alpha} = 0,70807 \text{ \AA}$), można było obliczyć stałą d dla używanej następnie płaszczyzny łupliwości kryształu bizmutu. Znalezione $d = 3,63 \text{ \AA}$.

Opierając się na tej wartości stałej d , oraz na wyznaczonych z krzywych wartościach kątów odbicia θ , wyliczono wartości długości fali, przytoczone w tabliczkach.

Błąd wartości średnich można oceniać na 3—4%.

Z drugiej strony przy pomocy wzoru (5) można obliczyć długości fal de Broglie, odpowiadających użytym wiązkom elektronowym; znalezione w ten sposób wartości okazały się równe: dla 240 V — 0,79 \AA , dla 139 V — 1,04 \AA i wreszcie dla 62 V — 1,55 \AA .

Jak widzimy, zgodność wartości zmierzonych z obliczonymi jest zupełnie zadawalająca, gdyż odchylenia między dwiema wartościami pozostają w granicach błędu doświadczalnego; jedynie różnica wartości, odnoszących się do potencjału 62V, nasuwa pod tym względem wątpliwości. W każdym razie wyniki pomiarów przemawiają za istnieniem fal de Broglie, oraz nie potwierdzają przypuszczenia Davissona i Germera co do zniekształcenia siatki w pobliżu powierzchni kryształu. Zgadniają

240 V		
θ	n	λ
12 ^o ,3	2	0,77 Å
19,0	3	0,79 Å
25,9	4	0,79 Å
32,3	5	0,78 Å
39,5	6	0,77 Å
49,4	7	0,79 Å
		średnia 0,78 Å

139 V		
θ	n	λ
7 ^o ,9	1	0,99 Å
16 ^o ,7	2	1,04 Å
25,6	3	1,04 Å
		średnia 1,02 Å

62 V		
θ	n	λ
11 ^o ,7	1	1,47 Å
24,5	2	1,50 Å
37,8	3	1,48 Å
		średnia 1,48 Å

się one natomiast zupełnie dobrze z wynikami Thomsona. Wpływ stosunkowo wysokiego w porównaniu z pracą Davissona i Germera ciśnienie wyraża się w znacznie mniejszej niż u tych autorów ostrości maximumów, odpowiadających ugięciom.

W czasie publikacji otrzymanych w niniejszej pracy wyników ukazała się praca E. Rupp'a ¹⁾. Autor ten przeprowadzał badania nad uginaniem wiązek elektronów o niewielkiej prędkości przy przechodzeniu przez bardzo cienkie blaszki metalowe. Stosował on zatem metodę, analogiczną do użytej przez G. P. Thomsona.

Źródłem elektronów była w tej pracy rozżarzona wstążka wolframu; elektrony, wychodzące z niej, przebywały przyśpieszając je spadek potencjału i następnie wchodziły w jednostajne pole magnetyczne, w którym opisywały łuki kół o promieniach, zależnych od prędkości. Przy pomocy odpowiednio ustawionych przesłon można było dzięki temu

¹⁾ E. Rupp, Ann. d. Phys., 85, 981, 1928.

wyciąć wiązkę elektronów o dokładnie tej samej prędkości. Wiązka ta następnie przechodziła przez specjalnie spreparowaną błonkę metalową, grubości rzędu 10^{-6} cm, w której ulegała uginaniu, i wreszcie padała na kliszę fotograficzną. Na fotografiach, podobnie jak u Thomsona, otrzymywano pierścienie, otaczające plamkę, odpowiadającą wiązce nieugiętej.

Rupp stosował różne wartości potencjałów przyspieszających, w granicach od 120 woltów do 320 woltów i zbadał w ten sposób cały szereg metali, a więc glin, ołów, nikiel, miedź, srebro, złoto, chrom, cynę i cynk.

Z wymiarów przyrządu oraz średnic pierścieni można było, opierając się na danych co do budowy siatki powyższych metali, dostarczonych przez analizę przy pomocy promieni Röntgena, obliczyć długości ugiętych fal de Broglie.

Wartości, otrzymane przez Rupp'a w ten sposób, okazywały się stale mniejsze od wartości, wyliczonych na podstawie wzoru (5); różnice nie przekraczały kilku procentów, leżąc blisko granicy błędu.

Aby wytłumaczyć te odchylenia, Rupp przypuszcza, że skuteczna długość λ fali de Broglie, ulegającej ugięciu w siatce krystalicznej metalu, jest różna od długości λ obliczonej na podstawie wzoru (5). Stosunek $\mu = \frac{\lambda}{\lambda'}$ nazywa Rupp współczynnikiem załamania fal de Broglie. Długość skuteczną obliczamy z obrazu ugięcia wiązki elektronów przez siatkę metalu, opierając się na zwykłych wzorach, znanych z teorii ugięcia promieni Röntgena.

Tłumaczenie tego rodzaju zostało podane już wcześniej przez Eckarta¹⁾ i Bethego²⁾, którzy starali się w ten sposób wytłumaczyć wyniki DAVISONA i GERMERA, nie wprowadzając deformacji siatki krystalicznej w bliskości powierzchni kryształu—jednakże u autorów tych współczynnik załamania (zdefiniowany w sposób wyżej przytoczony) miał wartości mniejsze od jedności—od 0,8 do 0,9—zgodnie z wynikami DAVISONA i GERMERA.

Jednakże Rupp wykazał, że można uzgodnić wyniki DAVISONA i GERMERA z otrzymanymi przez niego, przeprowadzając w inny sposób, niż to czynili ci autorowie, przyporządkowanie ugiętych wiązek elektronowych wiązkom przewidywanym na podstawie wyników analizy röntgenowskiej. Otrzymujemy wówczas, podobnie jak u Rupp'a, długości fal mniejsze od obliczonych na podstawie wzoru (5).

Wartości μ , obliczone z danych Rupp'a, wahają się od 1,01 do 1,06,

¹⁾ C. Eckart, Proc. Nat. Acad. Amer., 12, 460, 1927.

²⁾ H. Bethe, Naturwissenschaften, 15, 787, 1927.

wykazując wzrost przy przechodzeniu do coraz powolniejszych elektronów. Z danych Davissona i Germera, przerachowanych przez Ruppą, otrzymuje się wartości, rosnące od 1,02 do 1,1 w miarę przechodzenia do elektronów coraz powolniejszych.

W doświadczeniach Thomsona, który używał elektronów prędkich, współczynnik μ okazał się równym 1,00.

Wyniki, otrzymane w niniejszej pracy, zgadzają się w granicach błędów doświadczalnych z wynikami Ruppą, gdyż również wartości długości fal de Broglie, wyliczone z obrazu ugięć, okazują się systematycznie mniejsze od wartości, wyliczonych na podstawie wzoru (5). Wartości współczynnika μ okazały się następujące:

V	μ
240 V	— 1,013
139 V	— 1,020
62 V	— 1,047

Wartości μ , przytoczone w powyższej tabelce, wykazują, podobnie, jak wartości Ruppą, wzrost w miarę przechodzenia do elektronów coraz powolniejszych.

Podkreślona wyżej zgodność wyników, otrzymanych w kilku pracach, prowadzonych różnymi metodami przez różnych autorów niezależnie od siebie, przemawia za realnością „załamania“ fal de Broglie, wprowadzonego dla wytłumaczenia odchyłeń pomiędzy wartościami długości fal zmierzonymi za pośrednictwem ugięć i obliczonymi teoretycznie, chociaż odchylenia te leżą blisko granicy błędu doświadczalnego¹⁾.

Ponieważ skuteczna długość fal de Broglie jest mniejsza od teoretycznej, należałoby przypuszczać, że fale te biegną w metalu wolniej niż w powietrzu. Z drugiej strony zależność pomiędzy prędkością elektronu v a prędkością odpowiedniej fali de Broglie u dana jest przez wzór $u = \frac{c^2}{v}$; wynikałoby stąd zatem, że elektrony we wnętrzu metalu poruszają się prędzej niż nazewnątrz. Dla wytłumaczenia tego Bethe²⁾, a za nim Ruppą,

¹⁾ W ostatniej swej pracy, jeszcze nie opublikowanej, lecz zreferowanej na Waszyngtońskim posiedzeniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego (Phys. Rev. 31, 1121, 1928) Davisson i Germer użyli metody zupełnie analogicznej do metody Bragga (podobnie jak w niniejszej pracy), stwierdzając również istnienie selektywnych odbić. Obliczone na podstawie tych odbić wartości długości fali były mniejsze od przewidywanych; odpowiednie wartości μ dla niklu mały od 1,13 do 1,01 przy przejściu od fal długości 1,6 Å do 0,5 Å. Wobec tego autorzy ci skłaniają się do interpretacji poprzednich swych wyników, wysuniętej przez Ruppą.

²⁾ H. Bethe, Naturwissenschaften, 16, 333, 1928.

przypuszczają istnienie we wnętrzu metalu pewnego dodatkowego potencjału E , charakterystycznego dla danej siatki metalowej. Wobec tego prędkość elektronu we wnętrzu siatki metalowej scharakteryzowana jest nie przez potencjał V , a przez $V + E$; długość skuteczna fali de Broglie, jest zatem

$$\bar{\lambda} = \frac{12,22}{\sqrt{V + E}},$$

skąd

$$\mu = \frac{12,22}{\sqrt{V}} : \frac{12,22}{\sqrt{V + E}} = \sqrt{\frac{V + E}{V}} = \sqrt{1 + \frac{E}{V}}. \quad (6)$$

Wartość E , obliczona z danych Rupp'a, oraz Davissona i Germera, okazuje się stałą, niezależną od V , rzędu od 10 do 20 woltów. Wzór (6) wyjaśnia wzrost μ przy przejściu do powolnych elektronów, oraz fakt, że Thomson, stosujący prędkie elektrony, znalazł $\mu = 1$.

Opierając się na wartościach μ , otrzymanych w pracy niniejszej, otrzymujemy dla bizmutu $E = 5,2 \pm 1,6$ wolt — wartości tej jednak nie należy przypisywać dużego znaczenia, ze względu na to, że, jak wynika z wzoru (6), $E = (\mu^2 - 1)V$, zaś wartości $\mu^2 - 1$ są zupełnie niepewne, wyjąwszy przypadek, odnoszący się do potencjału przyspieszającego równego 62 woltów; jednakże i w tym przypadku błąd wartości $\mu^2 - 1$ może sięgać 100%.

Istnienie we wnętrzu metali dodatkowego potencjału E wynika z nowej teorii przewodnictwa metali, opracowanej przez Sommerfelda¹⁾, który zastosował do elektronów swobodnych we wnętrzu metalu statystykę Fermi-Diraca, oraz przez Houstona²⁾, który oparł się na poglądach de Broglie i Schrödingera. Mianowicie według tej teorii praca wyjścia elektronu z metalu nazewnątrż wyraża się wzorem

$$A = W_a - W_i, \quad (7)$$

w którym W_a czyli tak zwana zewnętrzna praca wyrzucenia elektronu, jest to praca, potrzebna do wyrwania z metalu pojedynczego spoczywającego elektronu, zaś W_i , czyli wewnętrzna praca wyrzucenia elektronu, oznacza pracę ciśnienia gazu elektronowego, które ułatwia elektronowi wyjście z metalu. Przy wchodzeniu elektronu wgłąb metalu gra rolę tylko praca zewnętrzna, W_a , która w tym przypadku zwiększa energię elektronu. $W_a = eE$, gdzie e oznacza nabój elektronu; E jest potencjałem dodatkowym, wprowadzonym przez Bethgo i Rupp'a. Teoria przewiduje, że

¹⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 1, 1928.

²⁾ Houston, ZS. f. Phys. 48, 457, 1928.

E powinno być dla większości metali rzędu kilkunastu woltów, z czem zgadzają się wartości, otrzymane z danych doświadczalnych.

Należy zaznaczyć, że, jak to podnieśli Rosenfeld i Witmer¹⁾ wartość E pozostaje w bliskim związku z długofalową granicą zjawiska fotoelektrycznego. Jeżeli granicę tę wyrażoną w woltach za pośrednictwem wzoru $h\nu = eV$, oznaczymy przez G , wówczas $e \cdot G = A$, czyli pracy wydobywania elektronu z metalu; wprowadzimy jeszcze potencjał V_i , określony przez wzór $V_i = \frac{W_i}{e}$. Wówczas wzór (7) przybiera postaci $G = E - V_i$.

Wartości V_i można obliczyć teoretycznie; wówczas opierając się na wartościach E , danych przez doświadczenia nad uginaniem elektronów, znajdujemy wartości G , naogół zgodne z danymi doświadczalnymi.

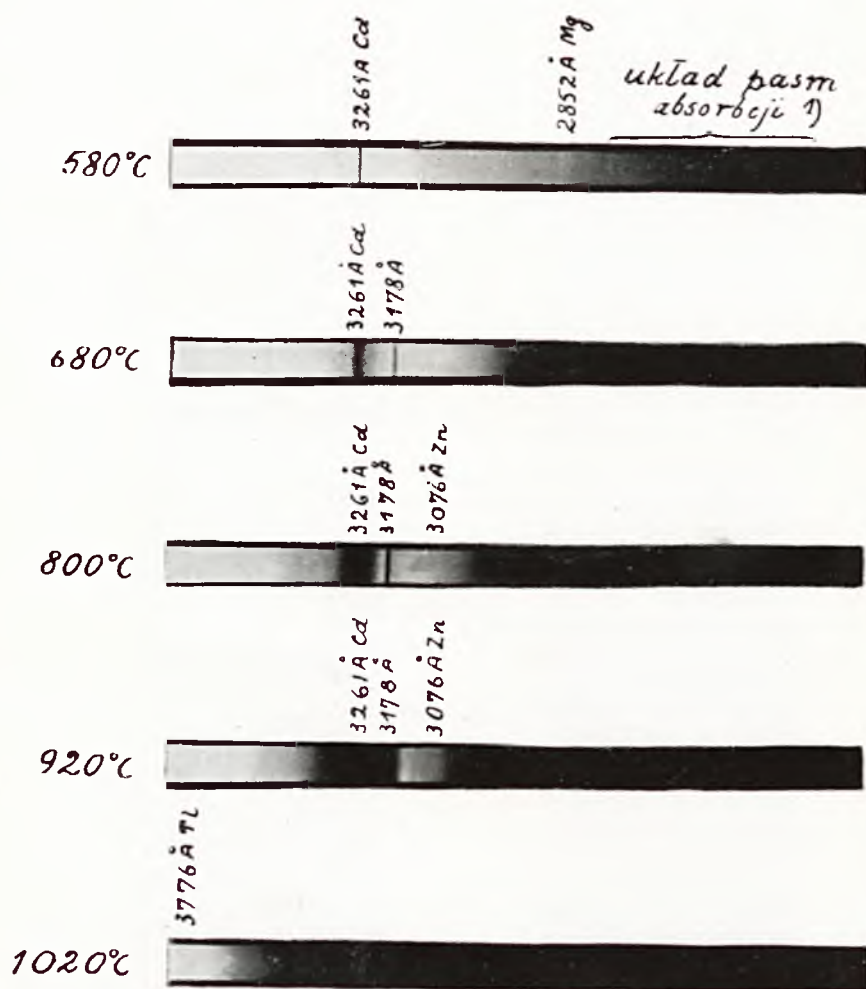
Praca niniejsza została wykonana w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Warszawskiego; obecnie prowadzone są dalsze badania, mające na celu uzupełnienie i rozszerzenie otrzymanych wyników.

Na zakończenie pragnę wyrazić serdeczne podziękowanie Kierownikowi Zakładu, P. Prof. Dr. S. Pieńkowskiemu, za powierzenie mi tematu tej pracy i za życzliwość, którą mi stale okazywał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

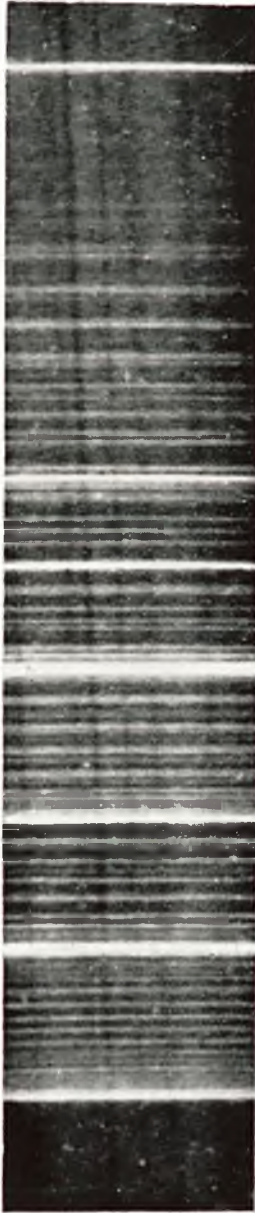
Rękopis otrzymany d. 14 sierpnia 1928.

¹⁾ L. Rosenfeld und E. E. Witmer, ZS. f. Phys., 49, 534, 1928.



1) Struktura tego układu dobrze widoczna na oryginalnych kliszach i na krzywej fotometrycznej (rys. 1), jest na reprodukcji zatarta.

Pasmo
 $\lambda 2567.3\text{\AA}$



Pasmo
 $\lambda 2264.0\text{\AA}$



Henryk Jeżewski. Badania nad widmami rtęci i wodoru w nadfiolecie.