

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

TOM IV

COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

VOLUME IV

2

WARSZAWA 1929

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

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

2280F

3
f. 178

E r r a t u m

do artykułu S. Szczeniowskiego o ruchu elektronu w jednorodnym polu elektrostatycznym.

W 5 wierszu tabl. I str. 290 zamiast 362 48 winno być 372 48. W związku z tą omyłką liczbową krzywa na rys. 1 tejże strony nie powinna wykazywać zagięcia.

to the paper of S. Szczeniowski on the motion of an electron in a constant electric field.

In the 5-th line of table I-st, p. 290, there should be 372 48 instead of 362 48. This numerical error caused the inflection of the curve fig. 1, p. 290; the curve should be smooth.

SPIS RZECZY TOMU IV

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME IV

	Strona l'age
Ś. P. Józef Wierusz Kowalski, napisał Leon Klecki	1
Ś. P. Wiktor Biernacki, napisał St. Kalinowski	11
Zofja Mizgierówna. O strukturze lublinitu. — Sur la structure de la lublinite . . .	19
Józef Kawa. Pomiarы kalorymetryczne i elektryczne w luku rtęciowym. — Kalorimetrische und elektrische Messungen im Quecksilberlichtbogen	27
Zofja Dębińska. Budowa krystaliczna cienkich warstw metali. — Sur la structure de couches minces de métaux	59
Włodzimierz Daniewski. Metody powiększania zdolności rozszczepiającej klisz fotograficznych. — Die Methoden zur Verbesserung der Detailwiedergabe von photographischen Platten	69
Jerzy Starkiewicz. Wpływ długości fali promieniowania wzbudzającego na widmo fluorescencji roztworów lepkich i stałych. — L'influence de la longueur d'onde du rayonnement excitateur sur le spectre de fluorescence des solutions visqueuses et solides	73
S. Mrozcwski. O luminescencji pary rtęci, wzbudzonej promieniami Röntgena. — Sur la luminescence de la vapeur de mercure excitée par les rayons X.	93
Sprawozdanie z działalności Polskiego Towarzystwa Fizycznego za czas od 30 września 1924 do 1 października 1928	99
Activité de la Société Polonaise de Physique dans la période du 30 septembre 1924 au 1 octobre 1928	131
Henryk Jędrzejowski. O ugrupowaniach atomów promieniotwórczych. — Sur les groupements d'atomes radioactifs	143
H. Hershfeld i H. Jędrzejowski. O warunkach powstawania ugrupowań atomów promieniotwórczych. — Sur les conditions de formation des groupements d'atomes radioactifs	151
Mieczysław Jeżewski. O dielektrycznych własnościach ciał w fazie nematycznej. — Über die dielektrischen Eigenschaften von Körpern in nematischer Phase . . .	157
Irena Bobrowna. Z badań nad solaryzacją. — Contribution à l'étude de la solarisation	171
Witold Kessel. O nowych serjach rezonansowych par telluru. — Sur les nouvelles séries de résonance des vapeurs de tellure	175
Witold Kessel. O złożonej budowie wyrazów serji rezonansowej par telluru. — Sur la complexité des termes du spectre de résonance des vapeurs de tellure	183
Wanda Czapska. Widmo ramanowskie para, meta i orto-xylolu. — Sur les spectres de Raman des para, meta et ortho-xylènes	193
Jerzy Starkiewicz. O fluorescencji benzolu w temperaturze — 180° C, wzbudzonej promieniowaniem jednobarwnem. — Sur l'excitation monochromatique de la fluorescence du benzène à — 180° C	201
Stanisława Harasimiukówna. Zależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła wzbudzającego. — Influence de la longueur d'onde de la	

lumière excitatrice sur la répartition des intensités dans le spectre de fluorescence	211
<i>Stanisław Mrozowski</i> . O fluorescencji i ciepłe dysocjacji cząsteczek rtęci. — Sur la fluorescence et la chaleur de dissociation des molécules de mercure	221
<i>A. Piekara</i> . O charakterze ogólnym i postaci wzoru na stałą dielektryczną mieszanin niejednorodnych. — Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante unhomogener Mischungen	251
<i>A. Piekara</i> . Stała dielektryczna roztworów koloidalnych złota i rtęci. — Die Dielektrizitätskonstante der Gold- und Quecksilbersole	267
<i>S. Szczeniowski</i> . Ruch elektronu w jednorodnym polu elektrostatycznym. — The motion of an electron in a constant electric field.	281
<i>A. Soltan</i> . Nowy model lampy rtęciowej. — Nouvelle lampe à arc de mercure	301
<i>W. Kapuściński i A. Jabłoński</i> . O nośnikach pasm absorpcji i fluorescencji pary kadmu. — Über die Träger der im Cadmiumdampf beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden	305
<i>Mieczysław Wolfke</i> . Rola przypadku w zjawiskach promieniotwórczych. — Sur le rôle du hasard dans les phénomènes radioactifs	311
<i>Materiały do polskiego słownictwa fizycznego</i>	317
<i>Słowo wstępne</i>	319
<i>Jan Weyssenhoff</i> . Projekt terminologii mechaniki punktów materialnych i bryl (część I)	321
<i>M. Jeżewski</i> . Materiały do słownictwa fizycznego z dziedziny nauki o elektryczności	327
<i>W. Kapuściński</i> . Materiały do słownictwa fizycznego z dziedziny optyki	333
<i>S. Ziemecki i K. Narkiewicz-Jodko</i> . Zjawisko R a m a n a w pobliżu punktu krytycznego. — On the R a m a n effect in the proximity of the critical point	341
<i>M. Wolfke i J. Roliński</i> . O emisji dodatniej palladu. — Sur l'émission positive du palladium	353
<i>Halina Grünbaumówna</i> . O nowych serjach rezonansowych selenu. — Sur de nouvelles séries de résonance du sélénium	357
<i>Marjan Łańcucki</i> . Sorbcja i reakcje chemiczne w promieniach atomowych. — Über chemische Reaktionen und Sorption der Gase in den Atomstrahlen	365



Joseph Wiesner Kowalok

Ś. P. Józef Wierusz Kowalski.

Pod koniec roku 1927 zmarł w Angorze jako poseł Rzeczypospolitej jeden z najwybitniejszych fizyków polskich doby ubiegłej, a z Polskiem Towarzystwem Fizycznym związany szczególnie blisko, gdyż on właśnie był inicjatorem i założycielem Towarzystwa Fizycznego w Warszawie, które przekształciło się następnie w Polskie Towarzystwo Fizyczne.

Józef Kowalski był synem d-ra Tadeusza, radcy Komitetu Towarzystwa Kredytowego Ziemskiego, jednego z najwybitniejszych działaczy na polu naukowo-rolniczym i społecznym w ówczesnym Królestwie Kongresowym, i Julji z Wasilewskich. Urodził się 16 marca r. 1866 w Puławach, gdzie ojciec jego był podówczas profesorem Wyższego Instytutu Rolniczego.

Po odbyciu nauk szkolnych w Równem i w Warszawie wstąpił na wydział prawa Uniwersytetu Warszawskiego, lecz już po roku przeniósł się do Getyngi. Tutaj wykłady matematyki profesora Feliksa Kleina wywarły na nim tak silne wrażenie, że postanowił poświęcić się wyłącznie naukom ścisłym. Aczkolwiek prof. Klein godnie reprezentował tradycje matematyczne Getyngi, uświetnione nazwiskami takimi jak Gaussa i Riemanna, niemniej nie pociągnął Kowalskiego do obrania za specjalność matematyki; specjalnością jego stała się fizyka, w której głównym jego nauczycielem był W. Voigt.

W r. 1889 uzyskał Kowalski doktorat filozofji na podstawie rozprawy o wytrzymałości szkła¹⁾. Badanie to, przeprowadzone w pracowni prof. Voigta, zmierzało do rozstrzygnięcia między hipotezami Saint Venanta i F. Neumanna z jednej, Clebscha z drugiej strony, i polegało na rozrywaniu szkła, poddanego rozmaitego rodzaju odkształceniom. Ani jedna ani druga hipoteza nie została potwierdzoną. Poza tem wykonał Kowalski w pracowni Voigta jeszcze dalsze badania: nad sprężystością i wytrzymałością szkła w wyższych (do 200⁰) temperaturach²⁾ oraz nad zmianami objętości, sprężystości i wytrzymałości szkła, poddanego hartowaniu³⁾.

W rozprawce teoretycznej⁴⁾, noszącej cechy szkoły Voigta, zwrócił Kowalski uwagę na to, że w układach krystalicznych jedno - i trój-

skośnoosiowych, prócz ogólnego zasadniczego warunku przewodnictwa cieplnego, musi zachodzić między stałymi tego przewodnictwa jeszcze związek dodatkowy, aby druga zasada termodynamiki była spełniona.

Na jesieni r. 1889 przybył Kowalski do Berlina, by doskonalić się w fizyce w słynnej podówczas pracowni prof. Kundta. Sława tej pracowni opierała się nietylko na tem, że jej kierownik był świetnym eksperymentatorem, i że jego wykłady, stanowiące właściwie szereg nieraz olśniewających pokazów, ryły się głęboko w umysłach słuchaczy, ale ponadto na tem, że miała swoje odrębne, wyróżniające oblicze. Niewątpliwie wywarła ona niemały wpływ na późniejszą działalność badawczą i nauczycielską Kowalskiego, może tedy nie od rzeczy będzie poświęcić kilka słów jej charakterystyce.

Pracownia ta nie zasklepiła się w jakiejś jedynej za specjalność obranej dziedziny; przeciwnie, życzeniem Kundta było, by o ile możności każdy pracownik przynosił z sobą zagadnienia, które rozstrzygnąć pragnął, i własne pomysły. Ponadto jednak każde nowe zjawisko, każdy nowy doniosły postęp fizyki natychmiast był tam poddawany sprawdzeniu i dalszemu badaniu. Kundt pragnął, by każdy z pracowników wiedział o tem, co robią i co znaleźli inni, a, jeśli dodamy, że co tydzień odbywało się t. zw. „Colloquium”, które prowadził prof. Kundt z prof. M. Planckiem przy udziale sztabu docentów i asystentów, a na którym cała ważniejsza literatura bieżąca była nietylko omawiana i dyskutowana, ale nadto poddawana bardzo nieraz dojmującej krytyce, to pojmujemy, że pracownia Kundta była jakgdyby zmniejszonym ale żywym obrazem całej fizyki spółczesnej. Nie dziw też, że zbiegano się do niej ze wszystkich krajów cywilizowanych kuli ziemskiej, nawet najbardziej oddalonych. W pracowni tej, której atmosfera przesiąknięta była żywym duchem naukowym a niemniej wzajemną życzliwością, Kowalski w krótkim czasie zdobył sobie ogólną sympatję i nawiązał wiele bliższych stosunków osobistych. Pobyt jego w Berlinie nie potrwał jednak długo.

Po upływie pół roku zaledwie, gdy prof. Roentgen z Würzburga, niegdyś długoletni asystent Kundta, poprosił go o wskazanie mu kandydata na stanowisko asystenta, Kundt z całego zastępu ukwalifikowanych młodych fizyków wybrał Kowalskiego. Pracownię Würzburską stosunkowo niedawno przedtem opuścił był prof. Fr. Kohlrausch; to też Kowalski, mając do rozporządzenia Kohlrauschowskie przyrządy i urządzenia, podjął pracę z dziedziny, uprawianej przez tego fizyka, a mianowicie zajął się zbadaniem przewodnictwa niektórych elektrolitów pod ciśnieniem, dochodzącem do 500 atmosfer, w przyrządzie Cailleteta⁵⁾. Okazało się, że zmiany (przeważnie wzrost) przewodnic-

twa nie są jedynie skutkiem zmian stężenia, lecz wynikają ze zmniejszenia tarcia jonów pod wpływem ciśnienia.

Ale i w Würzburgu Kowalski nie przebywał długo. Spadło na niego w tym czasie nieszczęście rodzinne, które odczuł bardzo głęboko. Umarła jedyna jego siostra, która, acz panna z zamożnego domu ziemiańskiego, poświęciła się była posłudze najuboższych jako siostra miłośrdzia; dla niego, który matkę stracił wsześnie, była ona istotą najdroższą.

W życiu Kowalskiego następuje wówczas pewnego rodzaju zwrot, który jakgdyby zapowiadał przejście od wiedzy czystej do praktyki. Przenosi się w r. 1891 na Politechnikę do Zurychu, na asystenturę przy katedrze elektrotechniki prof. Webera, i uzyskuje stopień inżyniera. Z czasem miało się to stać czynnikiem, który rozstrzygnął o całym jego późniejszym życiu; niemniej, choć wyrobiło w nim pewną skłonność do techniki, nie odciągnęło jednak zgoła od wiedzy czystej.

Była to epoka rozkwitu termodynamiki. Dzieło Duhema, prace Plancka i dość długo prawie niedostępne dla ogółu fizyków prace Gibbsa (ogłaszane w sprawozdaniach Akademji w Connecticut), które dopiero Ostwald ogłoszeniem przekładu uprzystępniał, pociągały umysły.

Kowalski zwraca się ku temu przedmiotowi, ogłasza o nim obszernie sprawozdanie dla czytelników polskich⁶⁾, poczem ogłasza pracę⁷⁾, w której wypowiada przypuszczenie, że prawo zgodności termodynamicznej istnieje także wówczas, gdy mamy dowolną liczbę składników, byle parametry były wyrażone w jednostkach właściwych. Przypuszczenie to sprawdza na roztworach potrójnych, posługując się liczbami H. Pfeiffera i biorąc za jednostkę właściwą, „krytyczną”, ilość cieczy „czynnej”, która, domieszana do jednostki masy jednej z dwu nie mieszających się cieczy, daje z tą drugą cieczą we wszystkich stosunkach roztwór jednolity. Na mocy rozprawy habilitacyjnej o teorii mieszanin cieczy zostaje Kowalski w r. 1892 docentem fizyki i chemji fizycznej na uniwersytecie w Bernie.

Pragnąc uzupełnić swe studia w zakresie chemji i elektrotechniki, wyjeżdża Kowalski za czasów swej docentury berneńskiej kilkakrotnie na dłuższe pobyty do Paryża, gdzie pracował w *Ecole supérieure d'Electricité* u prof. Hospitaliera, w *Ecole de Chimie et de Physique* u prof. Schützenbergera.

W r. 1894 w życiu Kowalskiego następuje zwrot rozstrzygający. Kierownik wydziału oświaty kantonu fryburskiego p. Python robi mu propozycję podwójną: zorganizowania wydziału nauk matematycznych i przyrodniczych na Uniwersytecie Fryburskim z objęciem na nim katedry fizyki, a równocześnie podjęcia się kierownictwa wyzyskania sił wodnych kantonu, co miało dostarczać środków pieniężnych na potrzeby nowego wy-

działu. Aczkolwiek Kowalski posiadał, dzięki wykształceniu zarówno ściśle naukowemu jakoteż technicznemu, uzdolnienie do objęcia każdego z tych tak różnych stanowisk, niemniej połączenie ich było zadaniem zda się przekraczającym możność jednego człowieka. A jednak Kowalski podolał włożonemu nań zadaniu, wywiązał się z niego ku zadowoleniu swych mocodawców, zdobywając tem zupełne zaufanie i szacunek władz szwajcarskich.

A dodać trzeba, że w chwilach, wymagających wielkiego napięcia sił umysłowych i rozwinięcia wręcz wyjątkowej energii, jego stosunki osobiste przedstawiały się nad wyraz ciężko. Poślubiwszy sąsiadkę z Lubelskiego, pannę Celinę Gosiewską, która zapłonęła była gorącym uczuciem dla młodego uczonego, osobę idealną, ale, niestety, dotkniętą bardzo już rozwiniętą chorobą piersiową, z całą świadomością wziął na siebie obowiązki samarytańskie, które z zupełnym poświęceniem pełnił przez lat kilka, aż do zgonu młodej małżonki. Dopiero gdy po pewnym czasie, w r. 1900, ponownie wstąpił w związki małżeńskie, poślubiając pannę Leonję z zacnego i wysoce uzdolnionego rodu Rostworowskich, znalazł niezamącone już odtąd i zupełne szczęście rodzinne, a ponadto młoda żona, niezwyklei przymiotami ducha wyposażona, nie tylko stała mu się podporą i pomocą w jego osobistej działalności, ale ponadto utworzyła z nim jeden z tych domów polskich zagranicą, które były niejako ambasadami przemocą do grobu wtlaczanej a jednak żywej Polski, dom, w którym zbierały się największe znakomitości świata naukowego, politycznego, artystycznego, towarzyskiego, obok wybitnych przedstawicieli Kościoła. Pozatem dom pp. K o w a l s k i c h we Fryburgu był ostoją dla liczego grona studjujących wówczas na uniwersytecie tamecznym polaków, Kowalski bowiem właśnie dzięki swym stosunkom z władzami szwajcarskimi przeprowadził był po strajku szkolnym w dawnej Kongresówce w r. 1906 uznanie przez wyższe uczelnie szwajcarskie świadectw dojrzałości polskich szkół prywatnych.

Pod względem naukowym dwudziestoletni okres profesury K o w a l s k i e g o we Fryburgu był w jego życiu najważniejszym i najpłodniejszym. Gdy zakład fizyczny został należycie urządzony, narazie podjął Kowalski prace, stanowiące jakby nawiązanie do dawniejszych. Celem sprawdzenia teorii V a n d e r W a a l s a wykonywa doświadczenia⁸⁾ nad wpływem ciśnienia na mieszanie się cieczy. Z B. Z d a n o w s k i m podaje⁹⁾ i wypróbowuje nową metodę mierzenia wielkich oporów elektrolitycznych przez przystosowanie do tego zagadnienia metody S i e m e n s a mierzenia oporów kabli elektrycznych, drogą wymierzania czasu potrzebnego na ładowanie kondensatora poprzez dany opór. Z J. M o d z e l e w s k i m przeprowadza¹⁰⁾ pomiary współczynników załamania mieszanin

niektórych związków organicznych celem ustalenia wzorów, wiążących te współczynniki z gęstościami. Z P. Tomarczenką bada¹¹⁾ skrócenie płaszczyzny polaryzacji cukru w roztworach soli. Celem sprawdzenia wyników Konowałowa, otrzymanych dla mieszanin podwójnych, wykonywa¹²⁾ doświadczenia nad opalescencją mieszanin potrójnych w punkcie krytycznym ich zdolności mieszania się.

Jednak dziedziną, która stała się na przeciąg szeregu lat głównym i najważniejszym polem pracy Kowalskiego, było zagadnienie luminescencji. Punktem wyjścia jego były rozważania teoretyczne, oparte na teorii korpuskularnej J. J. Thomsona, a zmierzające do ujęcia jednolitego zjawisk fluorescencji i fosforescencji, a zarazem do wytłumaczenia odstępstw od prawidła Stokesa¹³⁾. W istocie swej rozważania te opierały się na przypuszczeniu istnienia dwu rodzajów układów, z których jedno pod wpływem czynnika pobudzającego wyrzucają elektrony, drugie, zatrzymując je chwilowo lub przez czas dłuższy, dzięki zwiększeniu energii, stają się zdolne do promieniowania. Tedy energia tego promieniowania miałaby swe źródło częściowo w energii układów atomowych.

Teorię tę, z natury rzeczy ogólnikową, jako powstałą przed ujęciem pojęcia atomu w ściślejsze kształty na podstawie kwantowości przez Bohra, którą zresztą sam autor uważał jedynie za hipotezę orientacyjną, niebawem zarzucił i spróbował sprawdzić¹⁴⁾ poddaną mu przez Einsteina myśl, że części energii promieniowania luminescencyjnego szukać należy w energii ruchu cząsteczkowego. Stąd wniosek, że widmo fluorescencji winno zmieniać się pod wpływem temperatury. Doświadczenia, wykonane nad zasadą rodaminową w temperaturach 18 — 20° i — 185°, zależność tę potwierdziły. Jedna z prac powyżej przytoczonych¹⁵⁾ zawiera nadto po raz pierwszy wykonane doświadczenia nad termoluminescencją pod wpływem promieni Röntgena.

Szczegółowe badania luminescencji rozpoczyna praca, wykonana z C. Garnierem¹⁶⁾ nad fosforescencją niektórych ziem rzadkich, zmieszanych przy pomocy białych soli topliwych z siarkami ziem alkalicznych, pod wpływem promieni nadfioletowych, oraz druga nad oznaczeniem największego natężenia fosforescencji siarku wapnia z domieszką samaru pod wpływem promieni nadfioletowych i katodowych¹⁷⁾.

W dalszym ciągu uwagę Kowalskiego pociąga jednak przede wszystkim fosforescencja w temperaturze niskiej (ciekłego powietrza). Przedmiotowi temu poświęcony jest długi poczet prac. Rozpoczyna go badanie roztworów alkoholowych azotanów niektórych ziem rzadkich i paru związków organicznych¹⁸⁾, poczem z J. Dzierzbickim bada Kowalski¹⁹⁾ długi szereg związków organicznych w roztworach rozcieńczonych w alkoholu etylowym i stwierdza wpływ budowy chemicznej

na natężenie i trwanie fosforescencji (związki para górują nad związkami orto i meta). W tymże r. 1909 stwierdza Kowalski²⁰⁾ szybsze znikanie promieniowania długofalowego niż krótkofalowego, zgodnie z prawem Wiena.

Następnie przechodzi Kowalski od spostrzeżeń podmiotowych do spektrofotografii²¹⁾, co doprowadza go do stwierdzenia związku między widmami pochłaniania a widmami fosforescencji w niskich temperaturach, który znajduje wyraz w stałości różnicy liczby drgań odpowiadających sobie pasm (środków) obu widm, a wreszcie do odkrycia nowego zjawiska²²⁾, które nazwał *fosforescencją postępową*. Zjawisko to polega na tem, że w roztworach alkoholowych ciał aromatycznych w temperaturze niskiej na skutek pobudzenia zapomocą promieni nadfioletowych na tle widma fosforescencji chwilowej, złożonego z szerokich pasm, zaczyna powoli występować widmo, złożone z wąskich pasm, których natężenie wzrasta stopniowo w miarę przedłużania czasu pobudzenia i osiąga granicy, zależnej od natężenia światła pobudzającego i temperatury. Czas, potrzebny do osiągnięcia tej granicy, zależy od rodzaju ciała i od położenia w widmie. Trwanie tej fosforescencji rośnie z obniżeniem temperatury. Widmo to zanika wolno (nieraz po 100 sekundach) i jest bardzo charakterystyczne dla danego związku. Zjawisko występuje jedynie poniżej pewnej temperatury.

Zależność widma fosforescencji postępowej od budowy chemicznej dla pochodnych benzolu zbadał Kowalski najprzód z J. Dzierzbickim²³⁾, następnie sam²⁴⁾, wreszcie znowu z Dzierzbickim²⁵⁾, stwierdzając wpływ zastępowania atomów wodoru w benzolu przez różne grupy, co sprawia przesuwanie pasemek ku jednemu lub drugiemu końcowi widma.

Wobec związku widm fosforescencyjnych z widmami pochłaniania, zbadał Kowalski z E. Banasińskim²⁶⁾ widma pochłaniania roztworów alkoholowych benzolu i jego pochodnych w temperaturach niskich, sam zaś²⁷⁾ wpływ na nie temperatury, stwierdzając występowanie nowych pasm, gdy temperatura spada.

Do dalszych badań luminescencji zbudował Kowalski z F. v. Hauere²⁸⁾ monochromator do promieni nadfioletowych i bardzo jasny spektrofotometr, ale przy pomocy tych przyrządów już tylko zdołano potwierdzić niektóre dawniej utrzymane wyniki oraz badano zależność pasm fosforescencyjnych „trwałych” od temperatury.

Badania Kowalskiego w zakresie luminescencji stanowią główną jego zasługę naukową. Za prace nad fosforescencją w niskiej temperaturze *Harvard University* w Bostonie przyznał mu nagrodę w r. 1912.

Drugą grupę prac, wykonanych przez Kowalskiego w epoce

fryburskiej, stanowią doświadczenia z wyładowaniami elektrycznymi, bardzo różnorodne, najczęściej przy wielkich napięciach, nieraz mające na widoku zastosowania techniczne i praktyczne.

Wymienić tu należy doświadczenia, wykonane z ówczesnym asystentem a obecnym Prezydentem Rzeczypospolitej I. Mościckim²⁹⁾ nad otrzymywaniem kwasu azotowego z powietrza w łuku prądu zmiennego o wielkiem napięciu i wielkiej częstotliwości; badanie te stało się punktem wyjścia dla dalszych własnych prac obecnego Prezydenta.

W r. 1903 robił Kowalski doświadczenia z figurami Lichtenberga³⁰⁾, w następnym mierzył długości iskry przy wielkich napięciach³¹⁾; szczegółowe badanie tego przedmiotu przy prądzie zmiennym wykonał później z U. Rappelem³²⁾; dalej robił doświadczenia nad łukiem prądu stałego³³⁾, oraz, w celu sprawdzenia zastosowania teorii jonów do zjawisk w łuku i do wyładowania oscylacyjnego³⁴⁾, nad widmem łuku prądu zmiennego o wielkiem napięciu³⁵⁾, tudzież nad związkim rozpylania elektrod z indukcją własną w oddziaływaniu na widmo iskry³⁶⁾, z P. Joye'm nad widmem łuku prądu stałego³⁷⁾, z E. Banasińskim nad rozpylaniem metali przez wyładowanie oscylacyjne³⁸⁾, dalej sam nad zjawiskami świetlnymi w rozrzedzonym azocie³⁹⁾, w parze rtęci⁴⁰⁾, wreszcie nad zastosowaniem iskry oscylacyjnej jako wydajnego źródła promieni nadfioletowych⁴¹⁾.

Poza wymienionemi dwiema grupami prac Kowalskiego spotykamy w jego dorobku poruszone najróżniejsze tematy, jako to: sprawdzenie teorii drgań wymuszonych⁴²⁾, różnaitość widm rtęci, kadmu i cynku, otrzymywanych zapomocą różnych sposobów⁴³⁾, widma stopów (z P. B. Huberem)⁴⁴⁾, wytwarzanie promieni katodowych zapomocą prądów Tesli⁴⁵⁾, wywołanie sztucznego dichroizmu zapomocą promieni radu⁴⁶⁾, spostrzeżenie, że promienie nadfioletowe niemal całkowicie odbijają się od śniegu⁴⁷⁾.

Obok działalności ściśle naukowej rozwijał Kowalski w okresie swego pobytu we Fryburgu także działalność techniczną. W r. 1898 został naczelnym inżynierem rządowych zakładów elektrycznych we Fryburgu; pozatem ogłaszał artykuły, uzyskał szereg patentów (nowy akumulator, otrzymywanie kwasu azotowego z powietrza, sterylizacja wody zapomocą promieni nadfioletowych, ulepszenie w telegrafii bez drutu, zastosowanie prądów zmiennych o wielkiej częstotliwości w metalurgji i t. d.).

Wybuch wojny światowej położył kres pracy badawczej Kowalskiego, rozwijającej się bujnie w pracowni fryburskiej. Kowalski został jednym z założycieli polskiego komitetu ratunkowego w Vevey, z Sienkiewiczem, Paderewskim, Osuchowskim i innymi, i został wybrany na wiceprezesa tego komitetu, stanął jako prezes na czele komitetu, który podjął na obczyźnie wydanie Encyklopedji, mającej

obznajmić świat z tem, czem jest Polska, dojeżdżał często do Warszawy, a, gdy w roku 1915 rektor Brudziński począł tworzyć w niej uniwersytet polski, wziął urlop we Fryburgu i natychmiast pospieszył do Warszawy, gdzie powierzono mu wykłady fizyki zarówno na Uniwersytecie jak w Politechnice. Nowy Zakład fizyczny Uniwersytetu był już wprawdzie wybudowany, ale zupełnie nie urządzony; Kowalski włożył swą niespożytą energję w urządzenie wewnętrzne tego Zakładu; w szczególności zaprowadził w nim instalacje elektryczne, posprowadzał i pozamawiał cenne przyrządy naukowe, zwłaszcza z zakresu optyki, kładąc tem samem podwaliny obecnego, na wysokim zaiste poziomie postawionego Zakładu, co było podówczas możliwe ze względu na łatwość uzyskiwania kredytów i rozległe stosunki Kowalskiego zagranicą.

W r. 1919 nastąpiło uregulowanie obsady katedr w szkołach wyższych. Kowalski, aczkolwiek był znanym uczonym, profesorem zwyczajnym i byłym rektorem (w r. 1897 — 1898) Uniwersytetu Fryburskiego, został mianowany profesorem Politechniki, a temsamem odsunięty od Zakładu uniwersyteckiego, który właśnie przygotował był jako teren przyszłej pracy, zamierzając prowadzić dalej przedewszystkiem badania luminescencji i techniczne nad sterylizacją wód zapomocą promieni nadfioletowych. Zaznaczyć tu jednak należy, że takie załatwienie sprawy, które wywołało zdziwienie w zagranicznych sferach naukowych, było wyłącznie dziełem czynników, poza kołami fizyków stojących.

O możności podjęcia zamierzonych badań na gruncie Politechniki wobec zmienionych warunków nie było mowy.

Pozatem Kowalski po tem, co zaszło, nie czuł już pewnego gruntu pod nogami, a, poniósłszy bardzo dotkliwe straty majątkowe podczas i na skutek wojny, z zalem zdecydował się rozstać się z nauką, nie uważając zresztą tego rozstania ani za zupełne ani za ostateczne, i przyjął stanowisko posła przy Stolicy Św. ofiarowane mu przez Paderewskiego. Kwalifikacje miał po temu wyjątkowe, bo poniekąd (acz nieurzędowo) był on już poprzednio przedstawicielem Polski na swym posterunku fryburskim, miał za sobą powagę uczonego, wielkie stosunki międzynarodowe, a, jako gorliwy katolik, musiał być mile widziany w sferach watykańskich.

Ocena działalności dyplomatycznej Kowalskiego wychodzi poza zakres niniejszego wspomnienia. Ponieważ na nowem polu swej działalności zdołał zyskać wielkie uznanie ze strony wybitnych przedstawicieli polityki międzynarodowej, należy uznać, że sprawdziły się słowa Kundta, który kiedyś powiedział, że fizyka jest nauką tak trudną, że kto z nią potrafi sobie poradzić, dla tego wszvstko inne będzie łatwem.

Raz jeszcze zbliżył się Kowalski do fizyki, a mianowicie w r. 1921,

gdy został posłem w Hadze. Nawiązał on bardzo bliskie stosunki z sąsiednią Lejdą i tamecznymi uczonymi i w r. 1924 ogłosił przegląd nowszych badań nad luminescencją i pochłanianiem światła w niskich temperaturach, podając niektóre otrzymane przez siebie wyniki⁴⁸⁾, i równocześnie z Kamerlingh Onnesem⁴⁹⁾ wyniki doświadczeń nad fosforescencją alkoholowego roztworu fenantrenu w temperaturze ciekłego helu. Stypendjum, powierzone przez przyjaciół holenderskich jego roztawnictwu, dało możność paru fizykom polskim wykonania badań w słynnej pracowni krioskopicznej lejdejskiej.

Przeniesiony w r. 1924 na stanowisko poselskie do Wiednia, a w r. 1926 do Angory, już tylko z książek, których nie przestał skupować, śledził rozwój umiłowanej nauki, aż w d. 30 listopada 1927 r. po parodniowej chorobie na dalekim posterunku niespodzianie życie zakończył.

Uznanie zasług naukowych Kowalskiego znalazło wyraz w powołaniu go na członka korespondenta Akademii Umiejętności w Krakowie, profesora honorowego Uniwersytetu Fryburskiego, członka Warszawskiego Towarzystwa Naukowego, członka Komitetu naukowego i członka dożywotniego Francuskiego Towarzystwa Fizycznego i członka wielu innych towarzystw naukowych.

Jako człowiek odznaczał się Kowalski wyjątkową wprost dobrocią, uczynnością i życzliwością dla wszystkich, tym zaś, którzy mu zaszkodzili, za złe oddawał dobrem.

Polsce i nauce dobrze się założył.

Bibliografia.

- 1) Untersuchungen über die Festigkeit des Glases. Inaug.-Diss., Göttingen, 1888; Wied. Ann., 36, 307, 1889; Prace mat.-fiz., 1, 91, 1888.
- 2) Wied. Ann., 39, 155, 1890.
- 3) Prace mat.-fiz., 2, 93, 1890.
- 4) Prace mat.-fiz., 2, 100, 1890.
- 5) Rozprawy Ak. Um., 22, 331, 1892; Bull. int. de l'Ac. de Crac., 1891, 255.
- 6) Prace mat.-fiz., 3, 143, 1892.
- 7) Rozpr. Ak. Um., 28, 8, 1895; Bull. de l'Ac. de Crac., 8, 294, 1893; Journ. de Phys., (3) 3, 159, 1894.
- 8) Comptes Rendus, 119, 512, 1894.
- 9) Rozpr. Ak. Um., (3) 3 A, 577, 1903; Bull. de l'Ac. de Crac., 1903, 793; Arch. de Gen., 18, 105, 1904.
- 10) Comptes Rendus, 133, 33, 1901.
- 11) Arch. de Gen., 11, 1, 1901.
- 12) Séance du 19 janvier 1905 (odbitka).
- 13) Le Radium, 4, 229, 1907; Comptes Rendus, 144, 266, 1907; Bull. de l'Ac. de Crac., 8, 749, 1908; Phil. Mag., (6) 13, 622, 1907.
- 14) Bull. de l'Ac. de Crac., A, 1910, 12; „Helmholtz“, 1, 34, 1910; Arch. de Gen., (4) 29, 524, 1910.

- 15) Bull. de l'Ac. de Crac., 8, 749, 1908.
- 16) Comptes Rendus, 144, 836, 1907.
- 17) Comptes Rendus, 145, 391, 1907.
- 18) Comptes Rendus, 145, 1270, 1907.
- 19) Bull. de l'Ac. de Crac., 1909, 724; Arch. de Gen., 27, 227, 1909.
- 20) Comptes Rendus, 148, 280, 1909.
- 21) Bull. de l'Ac. de Crac., A, 1910, 17.
- 22) Comptes Rendus, 151, 810, 1910.
- 23) Comptes Rendus, 151, 943, 1910.
- 24) Arch. de Gen., (4) 30, 300, 1910.
- 25) Comptes Rendus, 152, 83, 1911.
- 26) Bull. de l'Ac. de Crac., A, 1912, 416; Arch. de Gen., (4) 34, 216, 1912.
- 27) Arch. de Gen., (4) 33, 264, 1912.
- 28) Physik. ZS., 15 Jhrg., 322, 1914.

Zestawienie wyników badań nad fosforescencją związków organicznych w niskiej temperaturze, otrzymanych do r. 1911, znajduje się w Physik. ZS., 12 Jhrg., 956, 1911.

- 29) Bull. de la Soc. intern. des Electriciens, (2) 3, 1903.
- 30) Comptes Rendus, 137, 1246, 1903.
- 31) Comptes Rendus, 138, 487, 1904.
- 32) Bull. de l'Ac. de Crac., 1909, 707; Phil. Mag., (6) 18, 699, 1909; Arch. de Gen., (4) 27, 620, 1909.
- 33) Bull. de la Soc. fr. de Phys., Nr. 207, 1904.
- 34) Bull. de la Soc. fr. de Phys., Nr. 231, 9, 1905.
- 35) Bull. de la Soc. fr. de Phys., Nr. 228, 5, 1905.
- 36) Arch. de Gen., 30, 293, 1910.
- 37) Comptes Rendus, 140, 1102, 1905.
- 38) Arch. de Gen., (4) 32, 468, 1911.
- 39) Comptes Rendus, 158, 625, 1914.
- 40) Physik. ZS., 15 Jhrg., 249, 1914.
- 41) Comptes Rendus, 158, 1337, 1914; Bull. de la Soc. int. des Electriciens, (3) 4, Nr. 35, 1914.
- 42) Séance du 19 janvier 1905 (odbitka).
- 43) Comptes Rendus, 158, 788, 1914; Arch. de Gen., (4) 37, 265, 1914.
- 44) Comptes Rendus, 142, 994, 1906.
- 45) Comptes Rendus, 120, 82, 1895.
- 46) Arch. de Gen., (4) 33, 263, 1912; (4) 34, 261, 1912.
- 47) Nature, 86, 144, 1911.
- 48) Reports and Communications of the 4-th intern. Congr. of Refriger., London, 1924; Communications from the Phys. Labor. of the Univ. of Leiden, Supplem, Nr. 53 c., 19.
- 49) Rep. and Comm. of the 4-th intern. Congr. of Refrig., London, 1924, 227.

Leon Klecki.



WIKTOR BIERNACKI

Ś. P. Wiktor Biernacki.

W dniu 24 stycznia 1929 r. zostały złożone w grobie rodzinnym na Powązkach prochy ś. p. Wiktora Biernackiego, który zmarł w Moskwie 26 stycznia 1918 r., nie doczekawszy się powrotu do wyzwolonej Ojczyzny. Uroczysty a zarazem serdeczny hołd został przy tej sposobności złożony Zmarłemu. Imieniem Politechniki Warszawskiej przemawiał rektor W. Świętosławski, imieniem Warszawskiego Towarzystwa Naukowego i Polskiego Towarzystwa Fizycznego—prof. M. Póżaryski, imieniem licznych uczniów zgasłego Profesora—prof. A. Poniowski. Mimo iż nie staliśmy nad świeżą mogiłą, mimo iż przez lat jedenaście mogliśmy się pogodzić ze smutnym faktem, uczuwaliśmy w przemówieniach i nastroju obecnych szczerzy żal, że oto człowiek, który mógłby jeszcze długie lata służyć pożytecznie odrodzonej Polsce, dając Jej swą wiedzę i talent, odszedł przedwcześnie. Całkiem też naturalne, iż w związku z tem Redakcja „Sprawozdań i Prac Polskiego Towarzystwa Fizycznego” zapragnęła przypomnieć członkom Towarzystwa o życiu i pracach zmarłego.

Ś. p. Wiktor Biernacki urodził się 30 stycznia 1869 r. w Opocznie ziemi Radomskiej. Rodzina Jego pochodziła z Kresów—Ojciec Adolf Poraj-Biernacki z Mińszczyzny, matka Joanna z domu Baranowska z Owruckiego na Wołyniu. Nauki gimnazjalne odbył W. Biernacki najpierw w Kielcach, potem w Lublinie pod słynnym Syngalewiczem; studia uniwersyteckie wypadły za ciężkich czasów Apuchtinowskich. Potem pracował czas pewien u Kundta w Berlinie. Po ukończeniu Uniwersytetu ze stopniem kandydata Wiktor Biernacki zostaje asystentem nie mniej znanego od wyżej wymienionych dygnitarzy prof. fizyki Ziłowa i pracuje na tem stanowisku przez lat sześć, udzielając jednocześnie lekcyj fizyki prywatnie, w kompletach i zamaskowanych w znany sposób szkołach polskich. W okresie, gdy prof. J. J. Boguski stwarza przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa Pracownię Fizyczną (1887—1894), która niestety z braku środków istnieć przestała, Wiktor Biernacki staje w szeregu pierwszych jej adeptów, a jak potem mówi w r. 1901 na obchodzie jubileuszowym 25 letniej pracy prof. J. J. Boguskiego, podstawowych

czynności fizyka tu się nauczył „u Szanownego Jubilata”. Stopniowo nadchodzą okoliczności, pozwalające W. Biernackiemu zająć stanowisko samodzielne. Przedewszystkiem zostaje on profesorem fizyki w powstającej szkole technicznej Wawelberga i Rotwanda, której poziom zakrojony był znacznie wyżej aniżeli obecnie — w braku podówczas Politechniki szkoła ta miała dawać Kongresówce możliwie najlepiej wykwalifikowanych techników, to też poziom jej był czemś pośrednim pomiędzy poziomem szkoły średniej a wyższej, przesuwając się raczej ku stronie szkoły wyższej. Następnie z chwilą utworzenia się Politechniki Warszawskiej obejmuje w niej W. Biernacki katedrę fizyki, pracując tam aż do chwili, gdy jako oficer rezerwy zmuszony jest do opuszczenia Warszawy w r. 1915. Niezależnie od profesury w Politechnice w ostatnich latach przed wojną W. Biernacki wykłada fizykę na kursach rolniczych, powstałych przy Towarzystwie Kursów Naukowych, później w Wyższej Szkole Rolniczej, utworzonej przez Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, a przekształconej w latach wojny w dzisiejszą Wyższą Szkołę Gospodarstwa Wiejskiego.

Obejmując wykłady w szkole Wawelberga i Rotwanda, potem zaś w Politechnice W. Biernacki musiał i tu i tam stworzyć sobie w nowopowstałych instytucjach warsztaty pracy. Tu się ujawnia Jego wielka inicjatywa i wybitny talent przy organizowaniu pracowni fizycznych tych obu zakładów naukowych. Gabinet Fizyczny w szkole Wawelberga i Rotwanda, połączony w jedną całość z audytoryjum, przystosowanem do wykładów fizyki, dotychczas pozostaje wzorem tego, do jakiego maximum twórczości można się posunąć, rozporządzając ograniczonym w metrach kwadratowych i sześciennych terenem. To samo da się powiedzieć o Zakładzie Fizyki Politechniki. Pewne zniszczenie przez czas i nieład z okresu wojny zarówno w lokalu jak inwentarzu, niewystarczalność pomieszczeń dla kilka razy większej liczby słuchaczy niż ta, dla której Politechnikę budowano, to nie są braki, za które mógłby odpowiadać twórca Zakładu. Jeżeli jednak wziąć rzecz tak, jak ona była w warunkach ówczesnych, nie można powiedzieć inaczej, jak że W. Biernacki, rozporządzając wyznaczonym dla siebie terenem, potrafił wyzyskać ten teren wprost artystycznie, stwarzając całokształt głęboko przemyślany, harmonijny ideowo i piękny. Nic dziwnego, że te wzory usiłowano naśladować. Gdy budowała się Szkoła Kupców, nauczyciel fizyki tej szkoły, a potem jej dyrektor, K. Służewski usiłował możliwie skopjować to, co widział u Biernackiego. Samo zaprojektowanie i urządzenie wymienionych dwu zakładów fizycznych jest wystawieniem sobie przez W. Biernackiego pięknego pomnika.

W r. 1915 W. Biernacki opuszcza wraz z wojskiem rosyjskiem

Warszawę i udaje się z rodziną do Moskwy. Politechnika Warszawska przeniesiona zostaje do Niżnego Nowgorodu. Biernacki, mieszkając w Moskwie, pracuje tam w szkołach polskich Polskiego T-wa Pomocy Ofiarom Wojny, jeżdżąc kilka razy w tygodniu do Nowgorodu na wykłady w Politechnice. Można sobie wyobrazić, czem było to dla niezbyt mocnego zdrowia profesora, zwłaszcza w warunkach jazdy w okresie wojny. Zapada też coraz bardziej na zdrowiu, wreszcie gaśnie, pozostawiając rodzinę w prawdziwie tragicznym położeniu.

Ś. p. Wiktor Biernacki był urodzonym eksperymentatorem. Ocena jego działalności jako fizyka byłaby niezupełna i niesprawiedliwa, gdyby się opierać jedynie na wyszczególnieniu Jego prac. Dla sprawiedliwej oceny, trzeba było Go znać i znać te warunki, w których pracował. Patrząc na tę pracę przez szereg lat, muszę powiedzieć, że była to prawdziwa orka. Można było przyjść w dowolnej porze do Zakładu Fizycznego Politechniki, pominąwszy urzędową porę obiadową, a miało się pewność, że się tam Biernackiego zastanie. Zawsze był przytem zajęty, poruszony; to był otoczony tłumem studentów, to miał pilną reparację lub nową konstrukcję, nad którą radził z najbliższym swoim towarzyszem pracy, świetnym mechanikiem Woltmannem, to znów wypróbował właśnie jakiś przyrząd albo szykował nowe doświadczenia wykładowe. Żywy temperament gnał Go wciąż i wszystko, co robił, robił w tempie szybkim, co, jak wiadomo, jest najbardziej niszczące dla tego, kto tak czyni. Biernacki, jak wielu zresztą ludzi, robił niepotrzebnie rzeczy, które śmiało mógłby ktoś za Niego wykonać. Było to zrozumiałe — chciał zrobić jaknajlepiej, a był pewniejszym siebie niż kogo innego. Ale zabierało Mu to zbyt wiele czasu. Zresztą trzeba i to umieć usprawiedliwić — lubił to, co robił, czynił to z przyjemnością, z zapałem, ponościło Go tu zamięłowanie i mimowoli wpadał w te sieci, które Go krępowyły. Z drugiej strony nie miał dostatecznej pomocy, jeżeli chodziło o fachowe obsłużenie tego licznego zastępu słuchaczy. To też, mojem zdaniem, warunki pracy zmarnowały w znacznej mierze tego człowieka; szarzyzna codzienna i ten nieustannie ciągniony kierat wyssały z Niego za wiele energii i nie pozwoliły rozbłysnąć Jego talentowi tak, jakby to się stało niewątpliwie, gdyby pracował w normalnych warunkach.

Jak powiedziałem, był On urodzonym eksperymentatorem, miał bujną wyobraźnię, niezmiernie szybko orjentował się w zjawiskach i wpadał łatwo na rozmaite pomysły; najczęściej jednak zamierzenia Jego nie dochodziły do skutku — nie miał czasu! To też dorobek, który pozostał w pracach drukowanych, nie przedstawia w należytem świetle prawdziwej wartości tego człowieka, jako fizyka.

Nie chciałbym, aby to podkreślenie eksperymentatorskich cech

umysłu prof. Biernackiego zostało w ten sposób niewłaściwie zrozumiane, że zapoznawał On teorię. Przeciwnie, usiłował zawsze iść możliwie za całokształtem rozwoju umiłowanej przez siebie nauki i do ostatnich chwil, kiedyśmy się w Warszawie widywali, stwierdzałem nieraz — często przypadkiem — jak ściśle trzymał się zasady, że fizyk ciągle musi się uczyć. W tym celu często też jeździł zagranicę, by utrzymać kontakt z nauką europejską. Co innego, że serce miał zawsze zwrócone do zjawisk, do eksperymentu. Nie przeszkadzało to, że się mozolił i klął żartobliwie, że „na starość” musi uczyć się teorii względności.

Prace, pozostałe po ś. p. Wiktorze Biernackim, dają się podzielić na kilka grup. Do pierwszej zaliczamy te, które posiadają cechę samodzielnych badań i przyczynków o charakterze badawczym. Wymienić tu należy przede wszystkim pracę, wyzyskaną przez Zmarłego jako temat do rozprawy kandydackiej, a mianowicie:

1. Załamanie światła w cieczy. Wyniki doświadczeń z benzolem. *Prace Mat.-Fiz.* t. III, 1892 (praca wykonana ze świeżo podówczas skonstruowanym refraktometrem Pulfricha). Dalej idą:

2. O wahaniach elektrycznych w wibratorze wtórnym. *Prace Mat.-Fiz.* t. IV, 1893. To samo po rosyjsku, *Żurnal Fiziko-Chimiczeskawo Obszczestwa* t. 25, 1893.

3. Badania wstępne nad oporem iskry, *P. M. F.* t. V, 1894.

4. O oporze iskry elektrycznej, *P. M. F.* t. VI, 1895. To samo po rosyjsku — *Trudy Warszawskawo Obszczestwa Jestiestwoispytatielej*, 1895 i w *Journal de Physique* III série, v. IV, 1895.

5. Einige Bemerkungen über das Aluminiumamalgam, *Ann. d. Physik u. Chemie, neue Folge* Bd. 59, 1896 (rozważając zjawiska utleniania się glinu, autor wypowiada przypuszczenie o roli rtęci, jako katalizatora).

6. K woprosu o magnitnom nakłonienji w driewnosti (w sprawie wartości nachylenia magnetycznego w czasach starożytnych). *Trudy Warsz. Obszcz. Jest.* 1899 (próba wyznaczenia wartości nachylenia z wyznaczenia kierunku osi magnetycznej w garnkach, znalezionych w wykopaliskach).

7. Zwierciadelka żelazne, otrzymane przez rozpylenie żelaza prądem, *P. M. F.* t. XVI, 1905, to samo po niemiecku: *Ann. d. Physik, vierte Folge*, Bd. XVI, 1905 (bardzo zręczna metoda otrzymywania wymienionych zwierciadełek z uzasadnieniem wyższości tej metody w stosunku do metody rozpylania katody; praca zawiera też ciekawą charakterystykę otrzymywanych zwierciadełek).

8. W sprawie podwójnego załamania w cieczy odkształconej. Sprawozdania z posiedzeń *Warsz. Tow. Naukowego*, *Wydz. Mat. Przyr.* Rok I, 1908.

9. W sprawie ciśnienia energii promienistej, W. T. N. Rok IV, 1911.

W. Biernacki specjalnie się interesował techniką pomiarową i poświęcał wiele czasu udoskonaleniu tej techniki, przyczem pozostawało to w związku z obmyślaniami przez Niego ćwiczeniami z fizyki. Do tej kategorii prac należą:

10. Zależność pojemności akumulatorów od czasu wyładowania, Przegląd Techniczny 1897.

11. Nowy gęstościomierz z podziałką metryczną. Przegląd Techniczny 1897.

12. Pribor dla opredielenja koefficienta termiczeskawo razzsirenija rtuti (przyrząd do wyznaczania współczynnika rozszerzalności cieplnej rtęci) Izwiestja Warszawskawo Politechniczeskawo Instituta 1900; także po niemiecku Ztsch. f. d. Phys. und Chem. Unterricht, Bd XIII, 1900.

13. Analizator półcieniowy z zastosowaniem do badania światła spolaryzowanego eliptycznie, P. M. F. t. XVI, 1905; także po niemiecku: Ann. d. Phys. vierte Folge Bd. XVII, 1905, i po rosyjsku — Żurnał Fiz. Chim. Obszcz. 1905.

Ogólnym zagadnieniem dydaktycznym poświęcone są publikacje:

14. Szkoły techniczne w Szwajcarji, Przegląd Techniczny 1895.

15. Fizyka i Mechanika. Artykuł w Poradniku dla Samouków 1898.

Oczkiem w głowie były dla ś. p. Biernackiego doświadczenia wykładowe. Poświęcał moc czasu zarówno obmyślaniu doświadczeń, jak ich praktycznemu wykonaniu; trenował siebie i pomocników, by demonstracja szła składnie, usiłując nie dopuścić, by doświadczenie się nie udało. Dzielił się też w prasie fachowej swemi pomysłami, a np. znana firma niemiecka E. Leybold's Nachfolger do dnia dzisiejszego podaje w katalogu konstrukcje „nach Victor Biernacki“ (wymawiane przez Niemców „Biernaki“).

Do rzędu prac, poświęconych technice wykładowej należą:

16. Lekcjonnyj opyt s powierzchnostnym natiażeniem židkosti (doświadczenie wykładowe z napięciem powierzchniowem cieczy). Wiestnik Opytnoj Fiziki i Elementarnoj Matematiki, 1893.

17. Prostý sposób demonstrowania doświadczeń Hertz a ze zwierciadłami, P. M. F. t. VII, 1896, to samo po rosyjsku Żurnał Fiz. Chim. Obszcz. i po niemiecku Ann. d. Phys. u. Ch. neue Folge Bd. 55, 1895.

18. Kilka uwag o rurkach Cagnard de la Toura, Wiadomości Matematyczne t. II, 1898; także po niemiecku. Ztsch. f. d. Phys. u. Chem. Unterricht, 1898.

19. Primienjenje łampoczek nakaliwanja dla demonstrirowanja. opytow Gerca i Markoni (zastosowanie żarówek do demonstrowania doświadczeń Hertza i Marconiego); to samo po niemiecku: Ztsch. f. d.

Phys. u. Chem. Unterricht, Bd. XVII, 1900; to samo po rosyjsku: *Żurnal Fiz. Chim. Obszcz.* 1900.

20. Prosty sposób demonstrowania podwójnego załamania światła w cieczach odkształconych, *Wiad. Mat.* t. X, 1905; to samo — *Żurnal Fiz. Chim. Obszcz.* 1905; to samo *Phys. Ztsch.* Bd. VI, 1905.

21. Przyrząd do demonstrowania składania dwu ruchów obrotowych, *Wiad. Mat.* t. IX, 1905; to samo — *Żurnal Fiz.-Chim. Obszcz.* 1905; to samo *Ztsch. f. d. Phys. u. Chem. Unterricht* Bd. XIX, 1906.

22. Wahadło wykładowe, *Wiad. Mat.* t. X, 1905 (wzorowy oryginalny opis, obszerna analiza poszczególnych przypadków, szereg sprawdzianów doświadczalnych).

Do powyższego doliczyć należy szereg artykułów, mających na celu popularyzację nauki, a więc:

23. O metodach oznaczania temperatury i wilgotności powietrza, *Wszechświat* 1893.

24. O obserwacjach magnetycznych, *Wszechświat* 1893.

25. O płaszczyźnie wahań w promieniu spolaryzowanym, *Wszechświat* 1894.

26. Elektroliza pary wodnej i gazów, *Wszechświat* 1894.

27. Nowe badania nad widmem prążkowem tlenu, *Wszechświat* 1894.

28. Promienie elektryczne, *Wszechświat* 1894.

29. O zachowaniu przewodników wobec szybkich wahań elektrycznych, *Wszechświat* 1894.

30. Chrystjan Huygens, *Wszechświat* 1895.

31. Nowe poglądy na fotografię w barwach naturalnych, *Wszechświat* 1895.

32. O promieniach katodowych i anodowych, *Wszechświat* 1895.

33. Promienie katodowe i promienie Röntgena, *Ateneum* 1896.

34. Odkrycie Röntgena, *Przegląd Techniczny* 1896.

35. Kilka uwag praktycznych o fotografii za pomocą promieni Röntgena, *Wszechświat* 1896.

36. Nachylenie magnetyczne w czasach starożytnych, *Wszechświat* 1897.

37. Nowe postępy w eksploatacji linii kolejowych akumulatorami, *Przegląd Techniczny* 1897.

38. Telegraf bez drutu, *Przegl. Techn.*, 1897.

39. Nowe dziedziny widma. Oddzielny tom Biblioteki Dzieł Wyborowych, 1898.

40. Ciśnienie energii promienistej, *Przegląd Techniczny* 1901.

41. Zjawisko Zeemana, *Przegląd Techniczny* 1906.

Ś. p. Wiktor Biernacki dokonał też kilku przekładów, a mianowicie:

C. V. Boys. Bańki mydlane, Warszawa 1894.

Balfour Stewart. Fizyka, Warszawa 1894 (II wyd. 1906).

John Tyndall. Sześć wykładów o świetle. Warszawa 1899.

St. Meunier. Trzęsienia ziemi, Wszechświat 1894.

Wreszcie należy podać podręczniki, które ukazały się w postaci skryptów.

42. Kurs Fizyki Teoretycznej dla studentów Politechniki (po rosyjsku).

43. Fizyka praktyczna (po rosyjsku).

44. Kurs Fizyki Teoretycznej dla szkoły Wawelberga i Rotwanda (po polsku).

45. Kurs Fizyki dla Kursów Rolniczych (po polsku).

46. Wstęp do Fizyki (rękopis, doręczony oddziałowi Stowarzyszenia Techników w Moskwie).

Tak w krótkości przedstawia się życie i dorobek fachowy ś. p. Wiktora Biernackiego. Korzystając i dziś z owoców Jego pracy, przede wszystkim z urządzonych przez Niego zakładów fizycznych Politechniki i Szkoły Wawelberga i Rotwanda, winniśmy Mu nie tylko szczere uznanie, ale głęboką wdzięczność.

Cześć Jego pamięci.

St. Kalinowski.

Zofja Mizgierówna.

O strukturze lublinitu.

Sur la structure de la lublinite.

Sommaire.

Ivanoff a découvert en 1905, dans la province de Lublin, un nouveau type de carbonate de calcium auquel Morozewicz a donné plus tard le nom de *lublinite*. Ce minéral recouvre certaines roches et présente l'aspect d'une couche duvetée qui rappelle soit la moisissure ou la ouate, soit forme de minces couches composées de petits cristaux. Les cristaux de la lublinite ont la forme d'aiguilles de 1 à 2 μ d'épaisseur moyenne et de longueur à peu près 0,27 mm.

Tschirwinsky, Lang, Mügge, Opolski ainsi que les auteurs mentionnés ci-dessus ont effectué une série d'expériences sur la lublinite en se servant de méthodes optiques et microchimiques. Ces recherches n'ont pas abouti à des résultats concordants sur la structure du minéral: certains auteurs le croyaient appartenir au système monoclinique ou triclinique, d'autres l'envisageaient comme un minéral pseudomorphotique provenant de quelques substances organiques, d'autres enfin supposaient que c'était un cristal de système rhomboédrique dont la forme des rhomboèdres se rapproche de celle de la calcite.

On ne pouvait résoudre le problème que par l'analyse aux rayons X, en particulier, vu les petites dimensions des aiguilles, par la méthode Debye-Scherrer. Au lieu de définir la structure de la lublinite en mesurant les angles de diffraction et en calculant les caractéristiques entières des faces on s'est décidé à comparer les clichés obtenus pour la lublinite avec ceux pour d'autres cristaux connus. On s'est servi à cet effet de spath d'Islande.

Les cristaux nettoyés et pulvérisés étaient suspendus sur un fil de soie dans une chambre photographique contenant une pellicule cylindrique. Le rayonnement provenait d'un tube à afflux type Hadding muni d'une anticathode de cuivre. Le tube fonctionnait sous une tension de 50 KV. La durée des poses était de 45 à 50 heures. Les clichés obtenus exactement dans les mêmes conditions et dans la même chambre

photographique ont prouvé que la lublinitite et la calcite ont rigoureusement la même structure. On voit dans le tableau p. 24 les valeurs de $\sin^2\theta$ calculées à partir des mesures des diagrammes de la calcite et de la lublinitite. Les petites différences proviennent de la difficulté de définir sur la pellicule la distance entre les raies dont l'aspect diffus et le faible noircissement ne se prêtaient pas bien à des mesures précises.

Des essais d'obtenir des figures de Polanyi n'ont pas donné de résultats positifs. La lublinitite, quoique apparaissant sous la forme de carapaces, ne possède donc pas de structure fibrillaire.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 4 novembre 1928.

W r. 1905 L. Iwanoff¹⁾ odkrył w okolicy Puław, w ziemi Lubelskiej, nową odmianę węglańu wapnia, którą zaliczył do układu jedno lub trójskośnego, uważając ją za przyrodzony wodzian węglańu wapnia. W roku 1907 J. Morozewicz²⁾ nadał minerałowi temu nazwę *lublinit*, ze względu na to, że dzięki swym własnościom zasługiwał on na odróżnienie od innych gatunków szpату wapiennego. Lublinit występuje dość często w Lubelskiem i na Podolu; stanowi on białą powłokę na gładzach z epoki górnokredowej, powłokę, mniej lub więcej puszystą, przypominającą pleśń lub watę. Znamy też pewną jego odmianę, tworzącą cienkie, białe naskorupienia o powierzchni powyginanej, lekko przytwierdzone do ściany.

Dane, dotyczące lublinitu, przytoczone poniżej, znajdujemy w pracach Tschirwinsky'ego³⁾, Müggego⁴⁾, Langa⁵⁾ i Opolskiego⁶⁾ oraz poprzednio wspomnianych badaczy.

Dane te dotyczą przedewszystkiem wymiarów cienkich, kruchych igieł, z których składa się omawiany minerał. Przeciętna grubość igieł zawiera się w granicach od 1 μ . do 2 μ ., a dla najcieńszych spada, zda-

¹⁾ Iwanoff, *Annuaire géol. et min. de la Russie* 8, p. 23, 1905—6, *Neues Jahrb. f. Min.* 2, S. 358, 1907.

²⁾ Morozewicz J. „Przyczynki do znajomości węglańu wapiennego“, *Kosmos* XXXII, s. 487, 1907.

³⁾ Tschirwinsky, Doelter, *Handbuch d. Mineralchenie* I, S. 356, 1911.

⁴⁾ Mügge, *Centralblatt f. Min.* S. 673, 1914.

⁵⁾ Lang, *Neues Jahrbuch f. Min.* XXXVIII, S. 121, 1915, *Centralblatt f. Min.* S. 298, 1915.

⁶⁾ Opolski, *Kosmos*, Lwów, s. 549, 1921.

niem Opolskiego, poniżej 0,001 mm. Maksymalna długość igieł dochodzi do 0,27 mm., a wyjątkowo dla odmiany puszystej do 1 mm.

W celu określenia struktury lublinitu posługiwano się dwiema metodami: optyczną i mikrochemiczną.

Pierwsza z tych metod polegała na mierzeniu dwójłomności i współczynnika załamania światła minerału, na badaniu obrazów interferencyjnych w świetle zbieżnym, oznaczaniu kąta zaćmienia kryształu względem kierunku jego wydłużenia, lub wreszcie na mierzeniu maksymalnego kąta zaćmienia (Opolski).

Z prac tych wynikało, że lublinit jest ciałem optycznie ujemnym, o znacznej dwójłomności, niezbyt różniącej się od dwójłomności kalcytu, oraz takim jak kalcyt współczynnika załamania ¹⁾.

Metody chemiczne, stosowane przez Lang'a i Müggę, polegały na ogrzewaniu minerału przez czas dłuższy w temperaturze 430 °C, rozpuszczaniu w kwasie octowym (Mügge) oraz na reakcjach barwnych (Lang). Jedna z tych ostatnich reakcyj dała wyniki podobne, jak dla kalcytu, dwie inne przebiegały o wiele wolniej, niż w wypadku kalcytu.

W kwestji struktury lublinitu wszystkie powyższe badania nie dały niestety zgodnej odpowiedzi. Przeciwnie, istniała pod tym względem wielka różnorodność zapatrywań.

Iwanoff uważał lublinit za minerał jedno lub trójskośny, Mügge za pseudomorfozę po resztkach organicznych, Lang—za kryształ układu jednoskośnego. Odmienne stanowisko zajął Morozewicz, twierdząc, że jest to szpat wapienny, wydłużony silnie w kierunku krawędzi biegunowej romboedru. Do podobnego wniosku doszedł Opolski w swej pracy z r. 1921. Podług niego lublinit jest kalcytem, występuje jednak w rombościanach różnego rodzaju, jedne są ostrzejsze, inne spłaszczone. Z tych więc dwóch prac wynikało, że lublinit tak, jak kalcyt, należy do układu romboedrycznego.

Ta różnorodność zapatrywań na budowę tego minerału przekonywa nas, że wszystkie wyżej przytoczone metody nie wystarczają do jednoznacznego określenia struktury tak drobnych kryształów, jak igły lublinitu. Ostateczną i kategorię odpowiedzi mogło w tym wypadku dać tylko użycie metody, pozwalającej wniknąć w najsubtelniejszą budowę kryształów: użycie analizy zapomocą promieni Roentgena.

Ze względu na występowanie lublinitu w postaci drobnych igieł należało zastosować metodę Debye'a—Scherrera.

Zamiast starać się określić strukturę lublinitu drogą ogólną, polegającą na mierzeniu sinusów kątów ugięcia i obliczaniu wskaźników ścian,

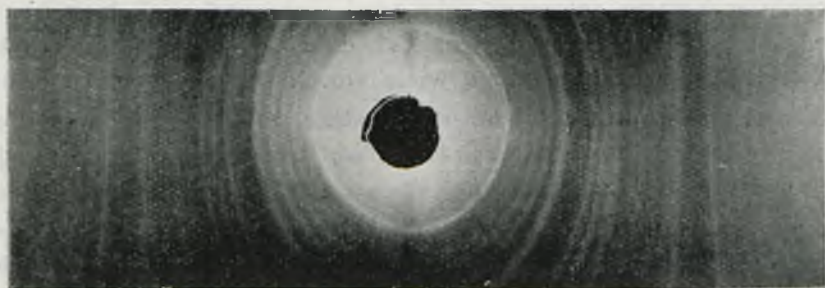
¹⁾ Zeitschrift für Kristallographie 56, S. 227, 1921.

postanowiono rozwiązać zagadnienie drogą porównania rentgenogramów lublinitu z takimiż diagramami innych znanych kryształów.

Do tych porównawczych fotografii używano przede wszystkim szpatu islandzkiego oraz lublinitu. Ten ostatni był dwojakiego pochodzenia: z Kazimierza nad Wisłą (postać płatków) i z Góry Puławskiej (postać pleśni).

Kryształy przeznaczone do badania kontrolowano pod mikroskopem, usuwając wszelkie dostrzeżone zanieczyszczenia. Następnie należało dany minerał jaknajdrobniej sproszkować w specjalnym agatowym moździerzu. Jeśli sproszkowanie nie było dostateczne, otrzymywano na filmie na tle pierścieni punkty Lauego—ślady odbicia promieni X od ścian większych kryształów.

Po tych przygotowaniach umieszczano proszek krystaliczny na jed-



Rys. 1. Lublinit.

wabnej nici, pokrytej lepką warstwą żelatyny, której użycie, jak wiadomo, nie komplikuje rentgenogramów. Nic ową zawieszano następnie w mosiężnej komorze prostopadłościowej tak, aby po wsunięciu do niej mosiężnego walca z filmem, oś jego zlewała się z kierunkiem nici. (Promień podstawy walca wynosił 23,91 mm.).

Przednia ściana komory zrobiona była z warstwy ołowiu grubości jednego centymetra, z niewielkim pośrodku otworem, do którego wkręcano mosiężny kolimator o długości 3,46 cm. Średnica jego otworu równała się 1 mm.

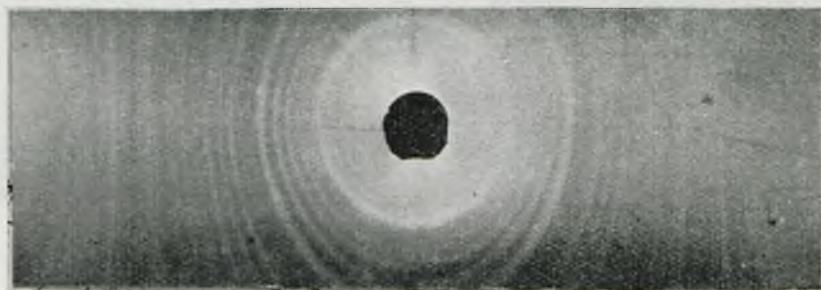
Jako źródła promieniowania używano rury jonowej typu Haddinga z miedzianą antikatodą. Napięcie wynosiło średnio 50.000 woltów. Okienka rury, zarówno jak otwór kolimatora komory, zasłonięte były cienkimi blaszkami z glinu. Promienie, stosowane do analizy kryształów, tworzyły, jak to wynika z powyższych danych, ciekłą wiązkę, w przybliżeniu monochromatyczną $CuK\alpha$ i słabe $CuK\beta$. Czas ekspozycji wynosił 45—50 godzin.

Główne trudności wynikały ze słabej zdolności rozpraszającej badanych minerałów. Fotografje wymagały długiego naświetlania, co znowu wpływało na zaciemnienie tła całej kliszy i bardzo utrudniało odczytywanie. Poza tem trzeba było nakładać na nitkę sporo kryształów i posługiwać się kolimatorem o średnicy 1 mm. (nie zaś $1/2$ mm.), przez co pierścienie nieco się rozszerzały.

Rentgenogramy, otrzymane w tych samych ściśle warunkach i w tej samej komorze, dowiodły, że kalcyt i lublinit mają budowę identyczną (rys. 1 i 2).

Aby upewnić się co do tego, że wyżej podane rentgenogramy odpowiadają rzeczywiście kryształom o zupełnie jednakowej strukturze, wymierzono na filmie odległości łuków, leżących symetrycznie.

Korzystając ze wzoru $\theta = \frac{L}{2R}$, gdzie θ oznacza kąt promienia pa-



Rys. 2. Kalcyt.

dającego z płaszczyzną sieciową, $2L$ odległość środków dwóch łuków na filmie, leżących symetrycznie, R promień filmu cylindrycznego, można było określić wartości θ , a następnie $\sin^2 \theta$, zawarte w dwóch pierwszych rubrykach załączonej poniżej tablicy. W trzeciej rubryce umieszczono dla porównania wartości $\sin^2 \theta$, obliczone dla kilku ścian kalcytu na zasadzie wzorów:

$$n\lambda = 2 d_{pqr} \sin \theta \quad (\lambda = 1,537 \text{ \AA}),$$

oraz ¹⁾:

$$d_{pqr} = \frac{3,85 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}}{\sqrt{p^2 + q^2 + r^2 + 2(pq + qr + rq) \cos 101^\circ 9'}}$$

¹⁾ Mauguin, La structure des cristaux p. 110, Paris, 1924.

Różnice między odpowiednimi wartościami $\sin^2 \theta$ dla szpatu i lublinitu wynikają z powodu trudności dokładnego odczytania odległości $2L$, wobec tego, że pierścienie były względnie szerokie i zaczernieniem mało różniły się od tła.

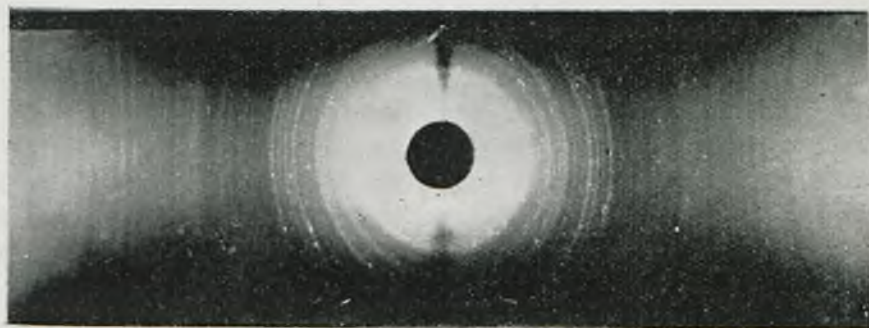
Przytoczona poniżej tablica obejmuje wartości $\sin^2 \theta$ dla wszystkich

$\sin^2 \theta$			wskaźniki ściany pqr	rząd ugię- cia n
I lublinit	II kalcyt	III kalcyt		
0,041	—	0,040	100	1
0,055	0,055			
0,067	0,067	0,064	110	1
	—			
0,098	0,100			
0,116	0,117			
	—			
0,139	0,139			
0,167	0,168			
0,189	0,189			
0,214	0,213			
0,232	0,233			
0,257	0,261	0,257	110	2
0,289	0,291	0,293	111	2
0,326	0,329			
0,351	0,358	0,359	100	3
0,385	0,388			
0,424	0,427			
0,445	0,448			
0,468	0,470			
	—			
0,522	0,523			
0,538	0,544			
0,571	0,574	0,578	110	3
0,604	0,608			
0,630	0,633			
0,658	0,663			

zauważonych łuków, prócz kilku bardzo już rozmytych, odpowiadających największym kątom ugięcia. Kreski w rubryce drugiej (kalcytu) oznaczają istnienie bardzo słabych pierścieni, których brakowało na filmach lublinitu. Możliwe, że pierścienie te pochodzą od słabego promieniowania $K\beta$ i że zdołały się uwydatnić tylko na filmach kalcytu, nieco dłużej nawsświetlanych.

Robiono początem rentgenogramy porównawcze kalcytu włóknistego, pochodzącego z Korondfürdo (Węgry)—otrzymano pierścienie takie, jak dla szpatu islandzkiego, tylko słabsze i w mniejszej ilości, gdyż jako źródła promieniowania używano innej rury o niższem napięciu. Natomiast diagram aragonitu (węglanu wapnia o budowie rombowej) wypadł, jak to było do przewidzenia, zupełnie inaczej (rys. 3).

Po stwierdzeniu identyczności kalcytu i lublinitu należało jeszcze zająć się kwestją, czy ten ostatni tworzy rombościany różnego rodzaju, jak to twierdził Opolski. Gdyby jednak tak było, to pierścienie lublinitu stanowiłyby wypadkowe wielu pobliskich pierścieni, powstałych wskutek odbicia promieni od ścian rozmaicie w różnych kryształach na-



Rys. 3. Aragonit.

chylonych. Łuki te powinny być zatem znacznie bardziej rozmyte od łuków na filmach kalcytu. Tego jednak przy porównywaniu rentgenogramów nie dało się zauważyć.

Analiza zapomocą promieni X mogła dać odpowiedź na jedno jeszcze zagadnienie, a mianowicie, czy lublinit występujący w naskorupieniach posiada strukturę włóknistą. Wiadomo, że ciała o takiej budowie dają tak zwane rentgenogramy Polanyi'ego w postaci punktów i kresek. Przy naświetlaniu płatków lublinitu otrzymano jednak tylko pierścienie, co dowiodło:

- 1) zupełnie bezładnego ułożenia igieł w mineralu w stanie naturalnym,
- 2) nadzwyczaj drobnych rozmiarów tychże igieł, skoro nie otrzymano ani jednego punktu, powstałego wskutek odbicia promieni X od ściany pojedynczego większego kryształu.

Próbowano pozatem uporządkować igły lublinitu tak, aby można było otrzymać figury Polanyi'ego. Zawieszano w tym celu pewną ilość igieł w cienkiem naczyniu szklanem o ściankach płasko-równoległych, wypełnionem wodą i ustawionem pionowo. Przy pomocy mikroskopu ob-

serwowano, czy igły nie ułożą się równolegle pod wpływem siły ciężkości. Jednak po kilku dniach położenie igieł było równie bezładne, jak z początku.

Ostatecznie możemy zatem uważać za stwierdzone, że:

- 1) lublinit jest kalcytem,
- 2) lublinit występujący w postaci płatków nie posiada struktury włóknistej.

Pozostaje mi jeszcze wyrazić serdeczne podziękowanie P. Profesorowi dr. S. Pieńkowskiemu za cenne rady i wskazówki, których mi nigdy nie szczędził. Pragnę też złożyć wyrazy wdzięczności PP. Profesorom: dr. S. Thuguttowi i dr. T. Woynię za łaskawe udzielenie mi minerałów przeznaczonych do badań.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 4 listopada 1928.

Józef Kawa.

Pomiary kalorymetryczne i elektryczne w łuku rtęciowym.

Kalorimetrische und elektrische Messungen im Quecksilberlichtbogen.

Zusammenfassung.

Die eiserne Anode einer Quecksilberbogenlampe aus Pyrexglas ist als Kalorimetergefäß ausgebildet und mit Wasser gefüllt (Fig. 2). Die Quecksilberkathode und die Glaswand der Lampe bis zur Anode sind im Wasser eingetaucht, um während des Brennens eine konstante Temperatur und eine konstante Quecksilberdampfspannung zu erhalten (Fig. 1).

Der zeitliche Verlauf der Temperatursteigerung des Kalorimeterwassers ist bei verschiedenen Stromstärken und konstanter Bogenlänge $l = 2,5$ cm gemessen. Die Resultate der Messung sind auf der Fig. 6 oben ersichtlich gemacht. (Abszisse — Zeit, Ordinate — Temperatur). Der Wasserwert des Kalorimeters wird mit Hilfe eines kleinen elektrischen Heizkörpers (Fig. 2a, G) bestimmt und die Wärmeentwicklung an der Anode in der Zeiteinheit daraus berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in der Fig. 6 unten Kurve VII' aufgetragen. (Abszisse—Stromstärke in Ampere, Ordinate—Leistung in Watt). Aus dem geradlinigen Verlauf der Kurve ersieht man, dass die Wärmeentwicklung an der Anode Q für diese Bogenlänge der Stromstärke I proportional ist: $Q = I\varphi$, indem φ den Voltäquivalent der Leistung bedeutet. Die Gerade VI' stellt den Voltäquivalent (Abszisse — Ampere, Ordinate — Volte) dar (ca 6 Volt).

Die Gerade VI stellt die bei diesen Versuchsbedingungen von der Stromstärke unabhängige Elektrodenspannung (ca 9 Volt) dar (Abszisse—Ampere, Ordinate—Volte). Auf dieselbe Weise ist der Voltäquivalent der Anodenerwärmung für verschiedene Bogenlängen und konstanten Strom $I = 7,5$ A bestimmt. Fig. 3 oben stellt die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen dar. Die Kurve I' (Fig. 3) gibt dagegen den aus diesen Messungen berechneten Voltäquivalent wieder. Die Kurve stellt die Elektrodenspannung der Lampe als Funktion der Bogenlänge

dar. Die letzte Kurve kann auch so gedeutet werden, dass sie den Voltäquivalent der Leistung für die ganze Lampe, Kathode, positive Säule und Anode, darstellt. Zieht man die Ordinaten der Kurve I' von denen der Kurve I ab, so bekommt man den Voltäquivalent der Leistung für die Kathode und zugleich die positive Säule (Kurve I'').

Für kleine Bogenlängen zwischen 0,5 und 3,5 cm ist die positive Säule nicht vorhanden, die Anode befindet sich im Faradayschen Dunkelraum. Der Voltäquivalent der Anodenleistung beträgt ca 6 Volt, der der ganzen Lampe—ca 9 Volt. Beide sind von der Stromstärke und von der Bogenlänge fast unabhängig. Man kann dieses Verhalten in der folgenden Weise erklären: Der Anodenfall ist bei diesen Bedingungen gleich Null. Die Anodenleistung Q entspricht der Eintritts- oder Neutralisationswärme der Elektronen von kleiner kinetischen Energie, welche sich durch Diffusion im Faradayschen Dunkelraum ausbreiten. Da die positive Säule nicht vorhanden ist, entspricht 3 Volt dem Voltäquivalent der kathodischen Leistung. Angenommen, dass bei der Vergrößerung der Bogenlänge an der Kathode nichts geändert wird, kann man durch Abziehen von den Ordinaten der Kurven I'' des konstanten Wertes 3 Volt den Voltäquivalent der Leistung in der positiven Säule bestimmen.

Bei der Vergrößerung der Bogenlänge über 3,5 cm wird die Stromstärke kleiner, da weniger Elektronen nach der Anode gelangen können. Die Lampe erlischt bald, wenn man nicht vorher einen genügend grossen Widerstand vorgeschaltet hat. Bei einem grösseren Vorschaltwiderstand tritt selbsttätige Regulierung ein, indem die an dem Widerstand liegende Spannung bei der Verkleinerung der Stromstärke kleiner wird, dagegen die bei konstanter Netzspannung für die Lampe übrigbleibende Spannung wächst. Bei ca 4—5 cm Bogenlänge treten in der Nähe der Anode leuchtende Gebilde auf. Gleichzeitig steigt die Wärmeentwicklung an der Anode und die Elektrodenspannung an. Da sich der anodische Voltäquivalent und die Elektrodenspannung um denselben Betrag (ca 8 Volt) vergrössern, kann man die Erscheinung so erklären, dass an der Anode der Anodenfall A entsteht, die kinetische Energie der Elektronen grösser wird und zu der Eintrittswärme sich addiert. Die Wärmeentwicklung an der Anode beträgt jetzt: $Q=I(\varphi + A)$.

Bei weiterer Vergrößerung der Bogenlänge wird der anodische Voltäquivalent und die Elektrodenspannung wieder kleiner. Die vom Anfang der positiven Säule weiter entfernten Teile haben geringere Helligkeit, als die Stirn der Säule. Die Erscheinung kann man in folgender Weise erklären. Am Anfang der Säule tritt infolge der grösseren Feldstärke die Ionisation ein. Es entstehen die Raumladungen: die positive Ladung von der Kathodenseite, die negative—von der Anodenseite. Dazwischen entsteht ein umgekehrtes elektrisches Feld, das die am Anfang der Säule

beschleunigten Elektronen wieder bremst. Die kinetische Energie der Elektronen wird kleiner. Dadurch vermindert sich auch die Wärmeentwicklung an der Anode. Zwischen der positiven Raumladung an der Stirn der positiven Säule und der negativen im Faradayschen Dunkelraum entsteht eine vergrösserte positive Feldstärke. Bei bestimmten Versuchsbedingungen tritt bei weiterer Vergrösserung der Bogenlänge noch ein zweites Maximum auf. Die Fig. 4 stellt die Resultate dar: oben — die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen, unten — die Kurven II und II', die der Elektrodenspannung und dem anodischen Voltäquivalent entsprechen. Die Erklärung des zweiten Maximums ist dieselbe wie die des ersten. Bei der Steigerung der Spannung entsteht die zweite Ionisierungsstelle. Die entgegengesetzt gerichtete Verschiebung der Ladungen bedingt, dass das negative elektrische Feld hinter der Ionisierungsstelle, und das positive—vor der zweiten Ionisierungsstelle entsteht.

Dieses Bild über den Mechanismus des Quecksilberbogens wird noch durch spektroskopische Untersuchungen unterstützt. Der Quecksilberlampe wird etwas Heliumgas zugemischt. Die verschiedenen Teile des Lichtbogens sind auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Da die Heliumlinien viel grössere Anregungsspannung, als die des Quecksilbers und des Wasserstoffs haben,⁴ erscheinen sie nur an den Stellen der Entladung, wo die grössere Feldstärke herrscht.

Die Fig. 17, III, Tafel I, stellt die Spektralaufnahme dar, wo der Kathodenfleck, der Faradaysche Dunkelraum und der Anfang der positiven Säule auf dem Spalt abgebildet sind. Man sieht auf dem Bilde unten im Kathodenfleck die „enhanced line“ des Quecksilbers (4959 Å) als Punkt stark hervortreten. Etwas höher, im Faradayschen Dunkelraum, sieht man nur die stärksten Quecksilberlinien; noch höher, am Anfang der positiven Säule, wo das stärkste elektrische Feld herrscht, erscheinen auch Heliumlinien. Diese Aufnahme entspricht dem Heliumdruck von 0,01 mm *Hg*.

Die Aufnahme Fig. 17, II entspricht dem Druck von 0,6 mm *Hg*. Der Faradaysche Raum zieht sich ganz zusammen. Die positive Säule fängt bei der Kathode an. Die Heliumlinien, die am Anfang der Säule stark hervortreten, werden wegen der Bremsung der Elektronen im negativen elektrischen Felde immer schwächer. Gleichzeitig werden die Quecksilber und Wasserstofflinien stärker, da bei kleinerer Elektrogengeschwindigkeit die Ausbeute an den anregenden Stössen besser ist. (vgl. Fig. 18, Tafel II). Die dritte Aufnahme (Fig. 17) stellt den Anodenteil der Lampe bei grösserer (ca 13 cm) Bogenlänge dar, wo das zweite Maximum der Feldstärke ansetzt. Die Heliumlinien erscheinen nur dicht an der Anode. Sie fehlen unten, wo die Elektronen nach dem Durchlaufen des ersten Maximums wieder gebremst werden.

Aus diesen Betrachtungen ist ersichtlich, dass die zwei Maxima der Feldstärke, die durch kalorimetrische Messungen¹ gefunden worden sind, auch durch die spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Auch wird dadurch plausibel gemacht, dass die bei der wachsenden Bogenlänge aufgenommenen Elektrodenspannungskurven den Spannungsverlauf längs der Lampe richtig wiedergeben. Die spektroskopischen Beobachtungen machen ausserdem noch wahrscheinlich, dass in unmittelbarer Nähe der Kathode noch ein drittes Maximum der Feldstärke mit der darauffolgenden Umkehrung der Richtung vorhanden ist.

Das starke Hervortreten von Funkenlinien im Kathodenfleck bei 9 Volt der Gesamtspannung an den Elektroden, kann dadurch erklärt werden, dass der Kathodenfall mindestens die Ionisierungsspannung des Quecksilbers (10,4 V) erreicht und die negative Spannung mindestens 1,4 Volt beträgt. Die Annahme ist ganz plausibel, da in der Nähe der Kathode eine Ionisierungsstelle, ähnlich wie im Anfang der Säule, vorhanden ist.

Die bisher besprochenen Elektrodenspannungskurven und die anodischen Voltäquivalentkurven haben, abgesehen von dem kleinen, durch die positive Säule bedingten Unterschied, einen gleichartigen Verlauf. Diese Gleichartigkeit bleibt bei verschiedenen Versuchsbedingungen bestehen, wie es aus folgenden Beispielen ersichtlich ist. Die Kurven Fig. 7 und Fig. 8 unten zeigen die entsprechenden Voltzahlen (Ordinaten) für verschiedene Stromstärken (Abszissen). Die erste Fig. 7 bei Temperatur der Umgebung der Lampe von 30°C, die zweite Fig. 8 bei der Temperatur von 2°C. Die Bogenlänge $l=12$ cm. Oben sind die Resultate der kalorimetrischen Messungen angegeben. Die Fig. 9 zeigt die Voltzahlen für verschiedene Temperaturen der Umgebung (Abszissen). Die Fig. 5 zeigt die Voltzahlen (Ordinaten) für verschiedene Bogenlängen (Abszissen). In allen Fällen bleibt die Gleichartigkeit der Kurven bestehen. Diese Tatsache erleichtert sehr die weiteren Untersuchungen, da man sich anstatt schwieriger kalorimetrischer Messungen mit viel leichteren und schneller verlaufenden Spannungsmessungen begnügen kann.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung sind nur die Elektrodenspannungskurven gemessen. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde die Quecksilberkathode bei den Messungen der Spannung in langsame gleichmässige Bewegung gesetzt, wozu die in der Fig. 1, D abgebildete Einrichtung diente. Die Geschwindigkeit betrug zwischen 2 und 10 cm/min. Es hat sich dabei ergeben, dass die zwei Maxima der Spannung, die an der positiven Säule auftreten, besser ausgeprägt sind, wenn die Lampe nicht im Wasser, sondern in der Luft brennt. In der Fig. 10 sind acht solche Kurven wiedergegeben, die während einer Versuchsreihe beim nacheinander folgenden Verkleinern und Vergrössern der Bogenlänge bis zu

20 cm erhalten wurden. Die Lampe brannte in der Luft. Im Laufe der Zeit sind beide Maxima wegen der Erwärmung der Glaswand viel schwächer geworden. Die Stromstärke war für alle Kurven gleich ($I=5$ A).

Für grössere Stromstärken werden die beiden Maxima weniger stark ausgeprägt, wie aus der Fig. 11 ersichtlich ist ($I=5, 7,5$ und 10 A). Bei der gleichen Stromstärke werden beide Maxima weniger ausgeprägt, wenn die Geschwindigkeit der Bewegung der Kathode kleiner ist (vgl. Fig. 12— 10 cm/min und 2 cm/min).

Die Vergrösserung der Stromstärke, die Verlängerung der Zeit des Brennens der Lampe und die Verkleinerung der Geschwindigkeit, mit der sich die Bogenlänge ändert, wirken alle in derselben Richtung, vergrössern nämlich die Dampfspannung des Quecksilbers.

Daraus kann man schliessen, dass der zu grosse Dampfdruck für die Ausbildung der Raumladungen nicht günstig ist. Andererseits ein zu kleiner Dampfdruck, wenn die Lampe mit Wasser gekühlt ist, verhindert auch die Ausbildung der Raumladungen.

Nimmt man an, dass die Elektrodenspannungskurven den Verlauf der Spannung zwischen den Elektroden richtig wiedergeben, so kann man durch einmalige Differentiation den Verlauf der Feldstärke und durch zweifache Differentiation die Verteilung der Dichte der elektrischen Ladungen berechnen.

Die Fig. 15 zeigt diese drei Kurven. Berücksichtigt man noch das Auftreten der Funkenlinien im Kathodenfleck, so kann man versuchsweise noch auch die angenäherte Verteilung der Feldstärke in der unmittelbaren Nähe der Kathode angeben (Fig. 16).

Die Fig. 14 zeigt die Abhängigkeit der Elektrodenspannung (Ordinate) von der Temperatur der Umgebung (Abszisse) für verschiedene Stromstärken. Die Fig. 13 zeigt die Abhängigkeit der Elektrodenspannung (Ordinate) von der Stromstärke (Abszisse) für verschiedene Bogenlängen.

Eingegangen am 22 Januar 1929.

1. Wstęp.

Łuk elektryczny, jako jedna z form wyładowania elektrycznego, znany jest dość dawno, bo od r. 1810. Z pośród łuków elektrycznych, najbardziej zbadany jest łuk węglowy. Drugie miejsce zajmuje łuk rtęciowy, w którym katodą jest rtęć, a anodą dowolny przewodnik elektryczności. Najczęściej anodą jest rtęć, bądź też żelazo lub węgiel, jako nie tworzące amalgamatów z parami rtęci. Badania nad łukiem rtęcio-

wym mają nie tylko wartość czysto naukową, ale i techniczną (prostowniki rtęciowe).

Łuk rtęciowy można podzielić na cztery części: a) plamka katodowa, b) warstwa anodowa, c) zorza dodatnia i d) ciemnia Faradaya.

Pomiędzy elektrodami lampy łukowej rozciąga się pole elektryczne. Nie przebiega ono jednostajnie, jak na przykład w kondensatorze płaskim. Różne badania wykazały, że pomiędzy katodą, a najbliższą warstwą gazu otaczającą katodę, istnieje znaczny spadek potencjału, nazywany spadkiem katodowym; podobny spadek zaobserwowany w pobliżu anody nazywamy spadkiem anodowym. Także i reszta pola posiada zmienne natężenie.

Dotychczasowe badania nad łukiem rtęciowym ograniczały się głównie do wymierzenia spadku katodowego, spadku anodowego, przebiegu potencjału, oraz (nowsze badania) do ilościowego ujęcia udziału elektronów i jonów dodatnich w transporcie elektryczności. Pomiary te tyczyły się zjawisk zachodzących wewnątrz łuku. Mają one wielkie znaczenie przy tłumaczeniu mechanizmu tego rodzaju rozładowania elektrycznego.

Oprócz tych wewnętrznych pomiarów, będziemy rozróżniać i zewnętrzne. Będą to pomiary zależności napięcia na końcówkach elektrod od zmiennych parametrów, którymi mogą być: 1) długość łuku l , 2) natężenie prądu I , 3) prężność pary rtęci w lampie p , 4) temperatura wewnątrz łuku T , w końcu 5) przekrój lampy s . Ogólnym równaniem tych zależności będzie: $f(V, I, l, p, T, s) = 0$.

Rozpatrzmy jednak najpierw badania wewnętrzne.

Wiadomości, jakie posiadamy o ilościowych zjawiskach wewnątrz łuku rtęciowego, opierają się na badaniach, przeprowadzonych przy pomocy t. zw. sondy elektrycznej. Sondą był zwykle wystający z powłoki izolującej drucik metalowy, względnie sztyft węglowy, umieszczany w różnych częściach łuku. Sonda taka połączona była z jedną końcówką elektrometru. W myśl rozważań teoretycznych miała ona przyjąć potencjał punktu, w którym się znajduje. Pominąwszy zakłócający wpływ obecności samej sondy, wskazania elektrometru posiadałyby pewną wartość w przypadku naboju statycznego. W łuku rtęciowym, gdzie wchodzi w grę dość znaczna prędkość elektronów w porównaniu z potencjałem badanego punktu, wyniki jakie otrzymamy nic nam nie mówią, bo sonda nie przyjmuje potencjału otoczenia, lecz zostaje naładowana do wyższego, względnie niższego potencjału w zależności od uporządkowanej albo nieuporządkowanej (geordnete oder ungeordnete) prędkości elektronów w danym miejscu. W przypadku znacznej prędkości elektronów, sonda ładuje się przez dyfundujące elektrony do potencjału, odpowiadającego największej prędkości elektronów, a zatem otrzymujemy wartości wyższe. Krytyką pomiarów sondą elektrostatyczną zajmowali się Banderet¹⁾,

Child²⁾, Schenkel i Schottky³⁾, Schottky i Issendorff⁴⁾, Güntherschulze⁵⁾, Langmuir⁶⁾, Dällenbach, Gerecke i Stoll⁷⁾ oraz wielu innych.

W miarę wykrywania niedokładności pomiarów potencjału sondą, wprowadzano różne poprawki do wyników, otrzymanych przy pomiarach nad łukiem rtęciowym, jakkolwiek do czasu wykrycia tych niedokładności uważane one były za niewzruszone.

Tak na przykład wielkość spadku katodowego wymierzona przy pomocy sondy przez Starka, Reczyńskiego i Schaposchnikoffa⁸⁾ jeszcze w r. 1905, wynosząca $5,27 \pm 0,09$ wolta, była uzasadniana przez innych badaczy i przy tej wartości utrzymała się do r. 1924, a zatem 19 lat. Po wykazaniu, że wartości otrzymane metodą sondy są za małe o 3,3 wolta, poprawiono spadek katodowy na 8,53 wolta, twierdząc, że ta wartość jest już dobra. Po wykryciu innych błędów sondy, niektórzy późniejsi autorowie pomiarów sondą uznali w końcu swe pomiary za błędne, pomimo, że udowadniali poprzednio pewność pomiarów sondą nawet przez sprawdzenie ich inną metodą. Tak np. Güntherschulze⁵⁾, wymierza sondą spadek anodowy na 7,34 wolta. Celem udowodnienia, że pomiary sondą są prawdziwe, przeprowadza pobieżnie pomiar metodą inną, energetyczną. Przeciąża on anodę grafitową do tego stopnia, że staje się ciemno-czerwoną. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów, oblicza on promieniowanie, a z tego ostatniego energię zużyta na anodzie. Na podstawie zgodności wyniku w tym jednym przypadku z pomiarem sondą, twierdzi, że metoda sondy elektrostatycznej jest zupełnie dobra. Po stwierdzeniu przez Langmuira, że wartości, otrzymane dla spadku anodowego przy pomocy sondy, są za duże, poprawia dawniejszą wartość przez odjęcie 3,9 wolta. W końcu wszystkie swe pomiary sondą ogłasza za fałszywe.

Po zaniechaniu tej metody Langmuir^{6) 9)} wprowadza nową t. zw. metodę sondy galwanicznej. Przedstawia się ona następująco: między badanym punktem przestrzeni łuku, a katodą względnie anodą przykładamy zewnątrz napięcie. W zależności od przyłożonego napięcia popłynie prąd o większem lub mniejszem natężeniu, w tym lub odwrotnym kierunku. Z charakterystyki tej zależności możemy na podstawie rozważań teoretycznych wnioskować o potencjale badanego punktu. Metoda ta, wymagająca głębszego uzasadnienia w badaniach nad łukiem, znalazła dotychczas małe zastosowanie.

Główny błąd dotychczasowych badań nad łukiem rtęciowym metodą sond, zwłaszcza elektrostatycznej, leży w tem, że posługując się metodą wątpliwą pod względem jakościowym, starano się otrzymać wyniki ilościowe.

Innym sposobem, mogącym przedstawić jakościowo zjawiska, zach-

dzące w łuku rtęciowym, będzie badanie widmowe. Rzucając na szparę spektrografu obraz łuku, otrzymujemy na kliszy fotograficznej prążki; jedne z nich będą występować w całym łuku, inne zaś tylko w niektórych częściach. Znając wielkość potencjału wzbudzania danych prążków, możemy wnioskować o natężeniu pola elektrycznego w różnych miejscach między elektrodami. Metoda ta może oddać znaczne usługi, jako sprawdzian wyników, otrzymanych na innej drodze.

Jak wiźlimy, jedne metody stosowane zawiodły, inne zaś są za mało pewne.

Metodą, dającą wyniki całkiem realne, nie oparte na przypuszczeniach, dotyczących wewnętrznego mechanizmu łuku, będzie metoda kalorymetryczna, którą, jako ilościową, zapoczątkowano do badań łuku rtęciowego w pracy niniejszej. Metoda ta polega na wymierzeniu energii, wydzielonej na poszczególnych częściach łuku i, jako dająca wyniki całkiem realne, może w znacznym stopniu przyczynić się do wyjaśnienia wewnętrznego mechanizmu tego rodzaju rozładowania elektrycznego.

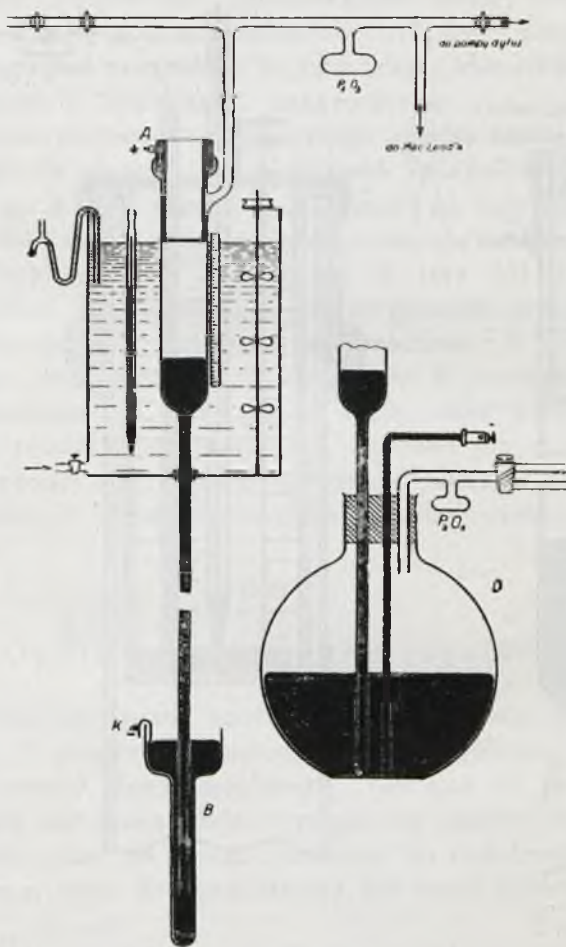
Jakkolwiek najistotniejszą częścią łuku rtęciowego jest katoda — z tak mało zbadaną plamką katodową — to jednak zaczęto w pracy niniejszej od mierzenia ciepła, wydzielonego na anodzie, spodziewając się korzyści z użycia wyników tych pomiarów przy badaniach dalszych.

Dotychczasowe pomiary spadku anodowego przeprowadzano (głównie zarzuconą metodą sondy elektrycznej) zbyt fragmentarycznie, by można było z nich coś wnioskować o zachowaniu się spadku anodowego wobec różnych czynników. W przeciwieństwie do tego starano się w pomiarach niżej opisanych postępować możliwie systematycznie, mierząc zależność spadku anodowego kolejno od: długości łuku, natężenia prądu i chłodzenia zewnętrznego.

2. Aparatura i metoda pracy.

Użytą aparaturę przedstawia nam rys. 1. Rura pyrexowa o średnicy wewnętrznej 57 mm. u dołu zwężona, służyła jako lampa. Anodą *A* było cylindryczne naczynie żelazne włakowane na górną część lampy. Celem zapobieżenia przedostania się par łuku do lampy, zastosowano uszczelnienie rtęciowe, które dokładniej widzimy na rys. 2. Ruchoma katoda *K*, jako zamknięcie barometryczne, pozwalała zmieniać długość łuku przez podnoszenie względnie opuszczanie zbiornika z rtęcią *B*. Aby zabezpieczyć się przed ewentualnem dostaniem się wody do lampy, wskutek skraplania się na ścianach naczynia ruchomego *B*, oraz na powierzchni rtęci pary wodnej zawartej w powietrzu, zastosowano później urządzenie ciśnieniowe, przedstawione obok (rys. 1, *D*). Zbiornik rtęci *D* osu-

szany był od wewnątrz pięciotlenkiem fosforu. Aby mieć możliwość utrzymania dowolnej a niezmiennej prężności pary rtęci, lampa umieszczona była w chłodnicy z przepływającą wodą. Temperaturę wody chłodzącej ustalano przez żywszy, ewentualnie powolniejszy przepływ wody, którą mieszano bardzo energicznie mieszadłem, poruszaniem motorkiem elek-

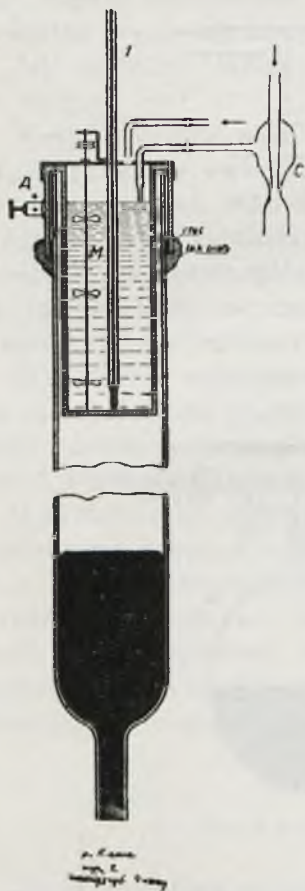


Rys. 1

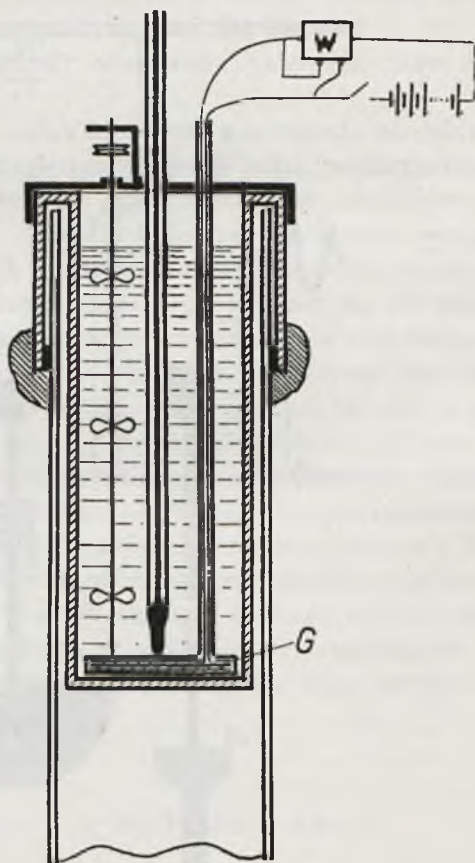
trycznym. Tak urządzona lampa rtęciowa połączona była przy pomocy szlifu z agregatem pomp dyfuzyjnych Langmuira i Volmera, oraz rotacyjnej kapslowej. Podczas palenia się łuku stale pompowano, by usuwać resztki gazu, jakie mogłyby się wydostać z anody czy też katody, a tem samem uzyskiwać stałe czyszczenie lampy. Łuk zasilano prądem stałym o napięciu 220 woltów, przyczem w szereg z lampą włączona była

opornica korbowa, przy pomocy której można było utrzymywać dowolne a stałe natężenie prądu.

Jak już wyżej wspomniano, anodą *A* (rys. 2) było wydrążone i wypełnione wodą cylindryczne naczynie żelazne, które służyło jako kalorymetr. Stałą w każdym pomiarze ilość wody (157 cm³) odmierzano przy



Rys. 2



Rys. 2 a

pomocy smoczka *C*, który usuwał nadmiar wody. Podobne urządzenie okazało się koniecznym ze względu na wymianę wody w kalorymetrze podczas palenia się łuku. Wodę w kalorymetrze anodowym mieszano przy pomocy mieszadła propellerowego *M*, poruszanego motorkiem elektrycznym. Termometr *T*, dotykający dna wskazywał temperaturę kalorymetru. Temperaturę tę odczytywano na sygnał dzwonka elektrycznego, który odzywał się co 15 sekund.

3. Wyznaczenie równoważnika wodnego kalorymetru anodowego.

Aby móc obliczać ilość ciepła wydzielonego na anodzie podczas palenia się łuku, należy znać równoważnik wodny anody. Przyrost temperatury na minutę podczas pomiarów był dość znaczny (3—12°C). Przy tak zmiennym przyroście byłoby zbyt kłopotliwym obliczanie wszelkich poprawek (ostygnięcie, przewodzenie i t. p.): ominięto to przez wyznaczenie równoważnika wodnego anody, dla tych samych warunków, jakie miały miejsce przy pomiarach zasadniczych.

Wyznaczano go w sposób następujący: na dnie anody z tą samą ilością wody, tak samo szybko obracającym się mieszadłem i t. d. umieszczono płaski grzejnik elektryczny G (rys. 2a) o znikom małej pojemności cieplnej (2 kal/stopień). Przez grzejnik przepuszczano prąd elektryczny, którego moc mierzono watomierzem W . Wartość prądu, przepływającego przez grzejnik, tak dobierano, by uzyskać przyrosty temperatury, przypadające na jedną minutę takie, jakie przy pomiarach zasadniczych najczęściej występowały. Z krzywej przyrostu temperatury i energii dostarczonej obliczano równoważnik. Okazało się, że nie był on stały. Dla powolnych przyrostów temperatury był większy, zaś dla szybszych mniejszy.

4. Ogólny wygląd łuku rtęciowego.

Po zapaleniu łuku przez kontakt katody z anodą, katodę obniżamy coraz bardziej. Po powierzchni katody biega nieregularnie jaskrawy punktik świecący, zwany plamką katodową. Tuż nad nią zauważamy słabo świecącą wiązkę katodową. Dalej rozciąga się ciemna przestrzeń, która przy długościach łuku do 4 cm., zależnie od chłodzenia zewnętrznego i natężenia prądu, sięga do samej anody (tę część łuku zwiemy ciemnią Faradaya).

Przy dalszem powiększaniu odległości katody od anody, widzimy tworzenie się zorzy; początkowo jasno świecące wiązki świetlne, powstające, to znów znikające, które później rozlewają się po całej anodzie i poczynają wypełniać cały przekrój lampy.

Podczas tworzenia się zorzy napięcie na lampie oscyluje nieregularnie przy ciągłej wyżyce, co uwidocznione jest na wykresach przez podanie wartości krańcowych. Dla łuku chłodzonego wodą o temp. 10—20°C przypada to na długość łuku 4—6 cm. Przy dalszem powiększaniu odległości napięcie, po osiągnięciu pewnego maximum, poczyną spadać, a po-

tem znów się podnosić. Zorza przy tem rośnie coraz bardziej. Ale, obserwując ją lepiej, widzimy w wielu wypadkach, że ma ona wygląd niejednakowy: czoło zorzy jest jaśniejsze, dalej zorza jest mniej jasna, a przy jeszcze większych długościach łuku znów przybiera na sile światła.

Wygląd łuku w związku z napięciem na lampie omówimy dokładniej w dalszej części tej pracy, podając zarazem przypuszczalny mechanizm łuku. Teraz, mając ogólny obraz, przystąpimy do omówienia pomiarów ciepła, wydzielonego na anodzie, w zależności od długości łuku, natężenia prądu oraz temperatury wody, chłodzącej lampę.

5. Ilości ciepła wydzielonego na anodzie w zależności od długości łuku.

Po ustaleniu długości łuku, usuwano przy pomocy smoczka nadmiar wody z kalorymetru anodowego i puszczano w ruch mieszadło, odczytując temperaturę kalorymetru co 15—30 sek, zależnie od szybkości przyrostu temperatury. Podczas pomiaru ciepła anodowego notowano napięcie na lampie, utrzymując przy tem natężenie prądu na stałej wartości.

Dla łuku o natężeniu $I = 7,5$ A chłodzonego wodą wyniki pomiarów są zestawione na rys. 3. W górnej części rysunku mamy podany przebieg temperatury w kalorymetrze anodowym, jako funkcję czasu dla różnych długości łuku. Proste kreskowane przedstawiają wskazania termometru drugiego kontrolnego, którego bańka umieszczona była tuż pod powierzchnią wody. Różnice wskazań obu termometrów są zależne od intensywności mieszania i od szybkości przyrostu temperatury. Przy stałym mieszaniu różnice te nie wpływają na pomiar, gdyż krzywe wskazań dla górnego i dolnego termometru są do siebie równoległe, a przy obliczaniu ilości ciepła w jednostce czasu jest miarodajnym tylko kąt nachylenia tych krzywych. W dalszych wykresach wskazań termometru górnego nie podawano.

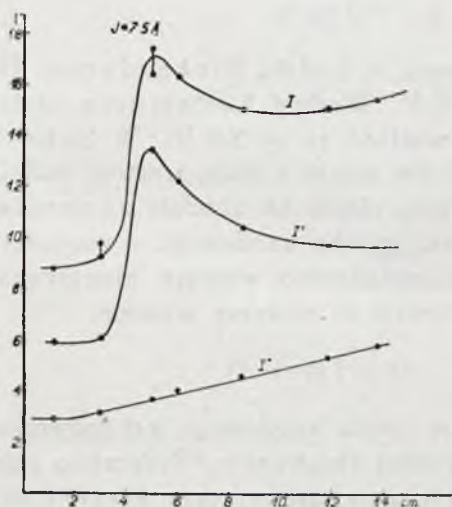
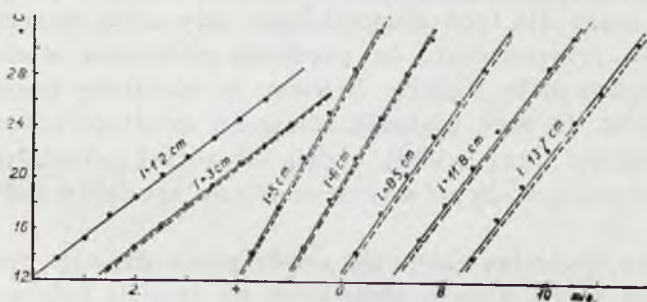
Ze zmianą długości łuku kąt nachylenia tych prostych zmienia się. Oznacza to zmianę ilości ciepła, wydzielonego w jednostce czasu. Gdy kąt nachylenia się zwiększa to i ilość wydzielonego ciepła rośnie. Dla długości łuku 1,2 i 3 cm. kąt nachylenia jest prawie ten sam; przy tych długościach łuku zorzy jeszcze brak; anoda znajduje się w ciemni Faradaya.

Znaczne powiększenie się kąta nachylenia zachodzi ze zjawieniem się zorzy przy długości łuku $l = 5$ cm. Tutaj przyrost temperatury jest znaczniejszy w porównaniu z poprzednim. Przy jeszcze większych długościach łuku kąt ten znów maleje.

Zależność ilości wydzielonego ciepła w jednostce czasu od długości

łuku możemy wprost wyrazić w jednostkach ciepła, względnie w t. zw. równoważniku elektrycznym. Będzie to napięcie potrzebne do wydzielania tej ilości ciepła przy danym natężeniu prądu.

Tak skonstruowaną krzywą, oznaczoną przez I' , widzimy w dolnej części rys. 3. Na osi poziomej odmierzona jest długość łuku w centymetrach, zaś na pionowej napięcie w woltach. Gdy zorzy brak, to ciepło



Rys. 3

wydzielone na anodzie jest prawie stałe, niezależne od długości łuku. Z chwilą pojawienia się zorzy, przyrost ciepła nagle wzrasta, osiąga pewne maximum, potem znów maleje. Krzywa I przedstawia napięcie na łuku mierzone równocześnie z pomiarami kalorymetrycznymi. Zauważymy tutaj podobny przebieg obydwu krzywych I i I' .

Odejmując rzędne krzywe I' od I , dostaniemy krzywą I'' . Rzędne

krzywej I'' przedstawiają wyrażony w woltach równoważnik elektryczny ciepła wydzielonego na katodzie, zorzy i ściankach lampy.

Przy małych odległościach elektrod (0,5—3 cm.), gdy zorzy jeszcze brak, różnica między rzędnymi krzywej I i krzywej I' jest prawie stała i wynosi około 3 V. Równoważnik ciepła wydzielonego na anodzie jest wówczas również prawie stały i posiada wartość około 6 V.

Stołość napięcia całkowitego oraz stołość ilości ciepła wydzielonego w jednostce czasu dla tych długości łuku, gdy zorza jeszcze nie występuje, pozwala przypuszczać, że prędkość elektronów w ciemni Faradaya jest bardzo mała. Gdyby bowiem te elektrony posiadały znacznie większą prędkość, to przy większej odległości anody od katody (nie większej od odległości przy której zjawia się zorza) posiadałyby prędkość mniejszą, a zatem ilość ciepła wydzielonego na anodzie w jednostce czasu malałaby.

Elektrony dochodzą zatem do anody przez dyfuzję. Spadku anodowego wówczas niema. Ciepło wydzielone na anodzie byłoby ciepłem wejścia elektronów do anody (Eintrittswärme), dającym się przedstawić wzorem

$$Q = I\varphi,$$

gdzie I jest natężeniem prądu, a φ stałą Richardsona. Dla φ wypadalaby zatem wartość około 6 V. Według Langmuira stała Richardsona dla żelaza posiada wartość $\varphi_{Fe} = 3,8$ V. W Schottky u. J. v. Issendorff⁴⁾ 10) otrzymali dla żelaza i niklu wartość stałej φ 4 do 5 V.

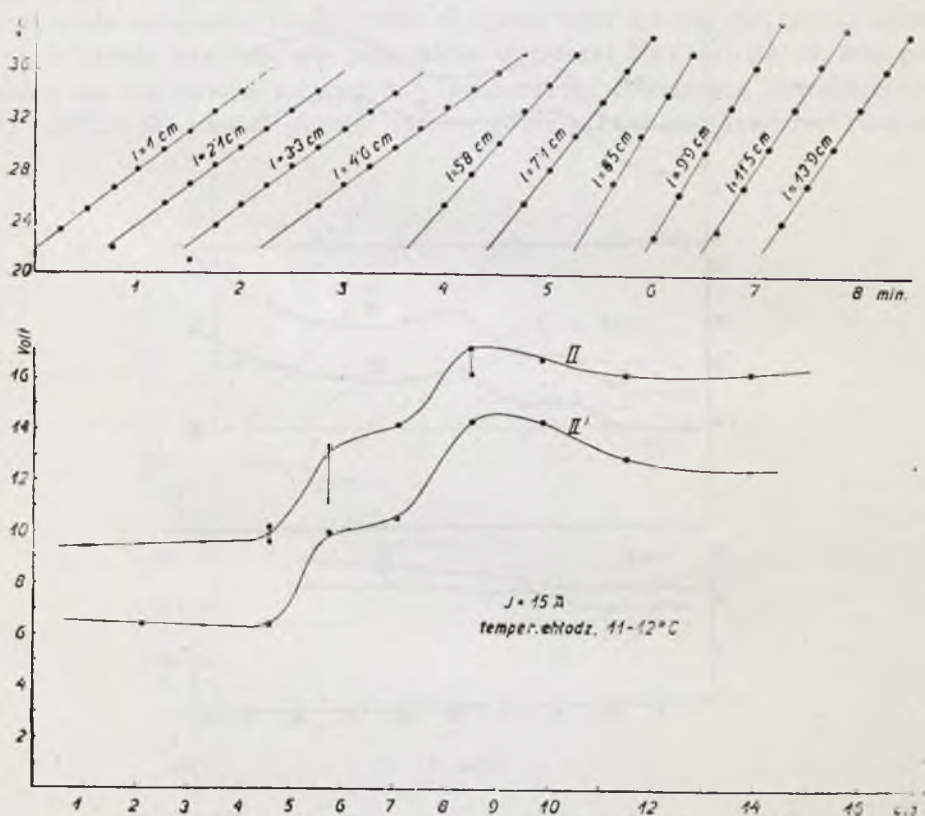
Zwiększenie się przyrostu ciepła na anodzie ze zjawieniem się zorzy objaśnić możemy powstaniem spadku anodowego o wartości A . Na ciepło anodowe składa się teraz zwiększona energia kinetyczna elektronów i ciepło wejścia tychże. Wyrazić to możemy wzorem

$$Q = I(\varphi + A).$$

Dalsze zmniejszanie się ciepła anodowego jest spowodowane zmniejszeniem się energii kinetycznej elektronów. Przyczynę tego w związku z wyglądem nowopowstałych części zorzy, oraz krzywej napięcia całkowitego na łuku, omówimy w rozdziale 8.

Dla nieco innych warunków zewnętrznych (natężenie prądu $I = 15$ A, temperatura chłodzenia 11—12°C) wyniki pomiarów ciepła anodowego są przedstawione na rys. 4. U góry przebieg temperatury w kalorymetrze anodowym przy różnych długościach łuku. Obserwujemy tu przy długości łuku 5,8 cm znacznie większy przyrost ciepła, aniżeli dla długości mniejszych, gdzie przyrost ten jest prawie stały i posiada wartość jak poprzednio dla 7,5 A. Krzywa II' przedstawia równoważnik elektryczny ciepła anodowego w woltach, a krzywa II — mierzone równocześnie napięcie całkowite na łuku.

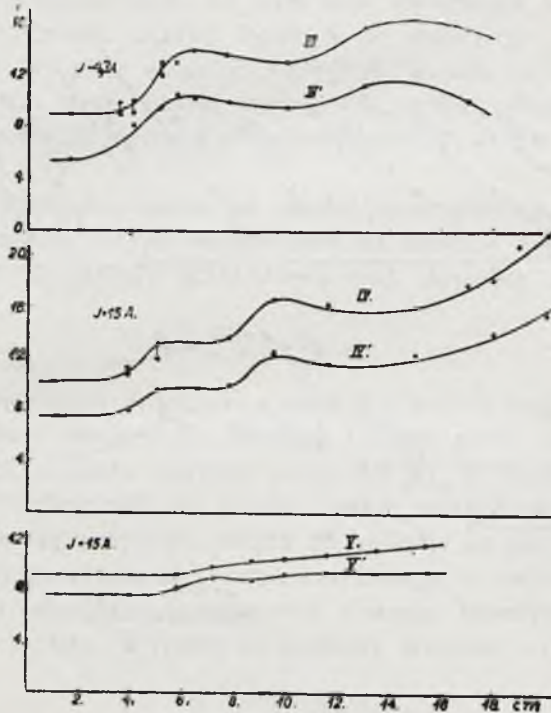
Dla długości łuku, przy których zorca nie występuje (0,5—4,5 cm), napięcie całkowite jest stałe i wynosi 9 V, a odpowiadający tym długościom równoważnik elektryczny ciepła anodowego 6 V. Stwierdzamy tu, jak i poprzednio, ten sam charakter krzywej ciepła, wydzielonego na anodzie, w porównaniu z krzywą całkowitej energii, zużywanej przez łuk. Jeszcze dobitniej zależność charakterystyki ciepła anodowego od energii całego łuku stwierdzają dla różnych warunków wyniki, zebrane na rys. 5. Krzywe górne



Rys. 4

III i III' odnoszą się do łuku niechłodzonego. Natężenie prądu $I = 4,3 \text{ A}$. Krzywa III podaje napięcie całkowite łuku, III' napięcie, odpowiadające ilości ciepła wydzielonego na anodzie. Część środkowa przedstawia wyniki pomiarów dla łuku o natężeniu $I = 15 \text{ A}$, chłodzonego wodą nieprzepływającą. Temperatura początkowa chłodzenia zewnętrznego 12°C , końcowa 22°C . Krzywa IV wskazuje przebieg napięcia całkowitego ze zmianą długości łuku. Krzywa IV' przedstawia obliczone napięcie, odpowiadające ilości ciepła, wydzielonego na anodzie. Krzywe V i V' odnoszą

się do łuku o natężeniu także 15 A, lecz dla lampy niechłodzonej po dłużej poprzednio paleniu. Napięcie całkowite (krzywa V) przy długościach łuku 0,5—5,8 cm ma wartość stałą 9,2 V, potem podnosi się wolno i prawie jednostajnie. Na krzywej anodowej V' widzimy natomiast jedno maximum, którego na krzywej napięcia całkowitego nie zauważamy. Na uwagę zasługuje krzywa ciepła, wydzielonego na anodzie (V''), dla lampy gorącej, zwłaszcza przy długościach łuku, przy których zorza nie

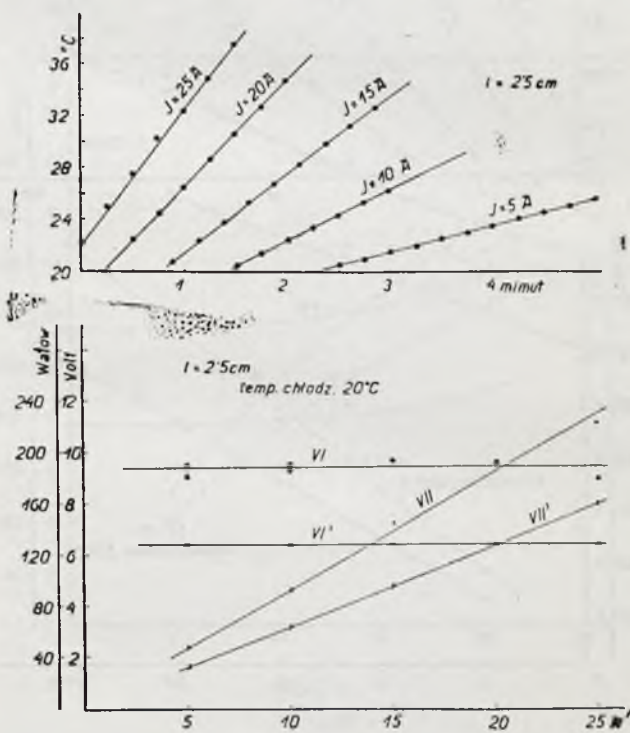


Rys. 5

występuje. Równowaznik tego ciepła wynosi 7,6 V podczas gdy we wszystkich pomiarach równał się około 6 V. Większa ilość ciepła, wydzielonego na anodzie, jest ciepłem skraplania się dużych ilości pary rtęci na zimnej anodzie, ponieważ ścianki lampy były bardzo gorące. W doświadczeniach poprzednich na anodzie nie mogły pary rtęci oddawać ciepła przy skropleniu, gdyż temperatura anody była wyższa od temperatury ścianek lampy.

6. Wpływ natężenia prądu i chłodzenia zewnętrznego.

Na podstawie omówionych dotychczas krzywych o wpływie natężenia prądu na ciepło anodowe wnioskować było można bardzo mało. Aby dokładniej poznać ową zależność, przeprowadzono pomiary ciepła anodowego przy stałej długości łuku i temperaturze chłodzenia zewnętrznego, a zmiennym natężeniu prądu. Dla długości łuku 2,5 cm gdy zorzy brak, a zatem anoda znajduje się całkowicie w ciemni Faradaya, wyniki pomiarów są zestawione na rys. 6. Temperatura chłodzenia zewnętrznego stała 20°C. W części górnej rys. 6, gdzie na osi poziomej jest podany

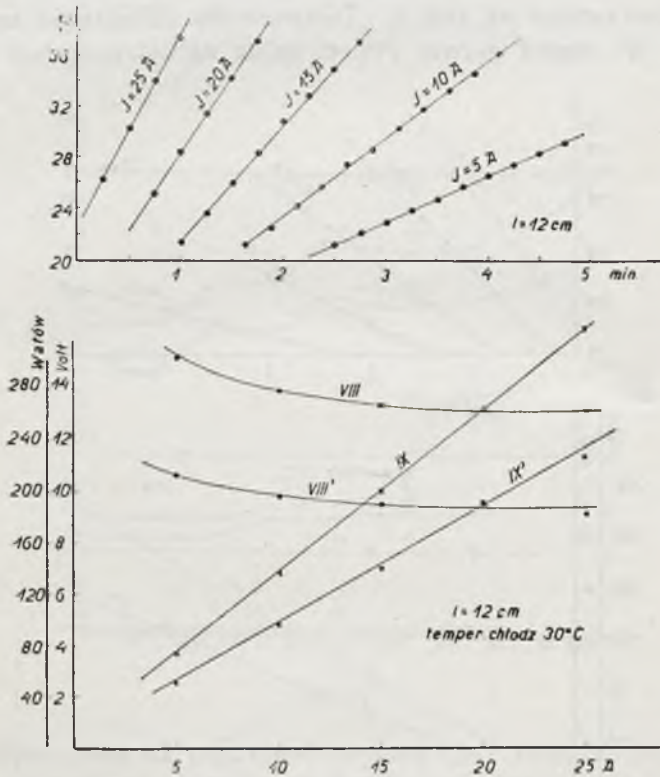


Rys. 6

czas poszczególnych odczytów termometru, a na osi pionowej temperatura kalorymetru, widzimy zmienny przyrost temperatury anody z czasem dla różnych natężeń prądu. Równoważnik elektryczny ciepła wydzielonego na anodzie przedstawia krzywa VI'. Jak widzimy, jest on stały (6,4 V), niezależny od natężenia prądu, podobnie jak i odpowiadające napięcie całkowite (krzywa VI), którego wartość jest równa 9,4 V. Krzy-

wa VII rys. 6 podaje moc w watach dla łuku całkowitego, przy różnych natężeniach prądu; odpowiada ona krzywej napięcia VI. Krzywa VII' przedstawia moc, przypadającą na anodę. Różnica rzędnych krzywych VII i VII' to moc przypadająca na katodę.

Dla łuku dłuższego, bo 12 cm, gdzie zorza zajmuje sporą część przestrzeni między elektrodami, nie mamy jednostajnego przebiegu (rys. 7) tutaj jest już widoczny wpływ zorzy, której długość się zmienia z natężeniem prądu. Temperatura chłodzenia zewnętrznego wynosiła tutaj 30°C. Górna część rys. 7 podaje przebieg temperatury w kalorymetrze

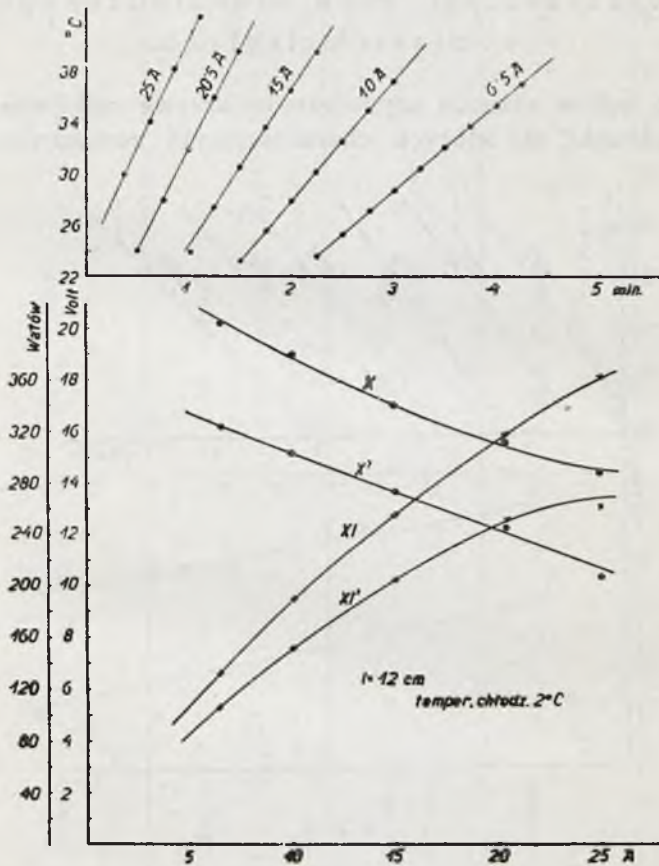


Rys. 7

anodowym. Krzywa VIII' to obliczony równoważnik elektryczny ciepła anodowego, który posiada teraz wartość wyższą, zmniejszając się ze wzrostem natężenia prądu, podobnie jak równocześnie mierzone napięcie całkowite (VIII), którego krzywa jest równoległa do VIII'.

Krzywe IX i IX', przedstawiają nam moc łuku całkowitą i moc, przypadającą na anodę, w zależności od wielkości natężenia prądu. Dla tej samej długości łuku, ale temperatury chłodzenia niższej, bo tylko 2°C,

wpływ natężenia prądu jest już dość znaczny; widzimy to z rys. 8, gdzie mamy zebrane owe charakterystyki, omówione już poprzednio. Jak napięcie całkowite X tak i równoważnik elektryczny ciepła anodowego X' ze wzrostem natężenia prądu silnie spadają. Krzywe mocy XI , dla łuku całkowitego oraz XI' dla anody, mają przebieg nieco odmienny, bo biegną łukowato.



Rys. 8

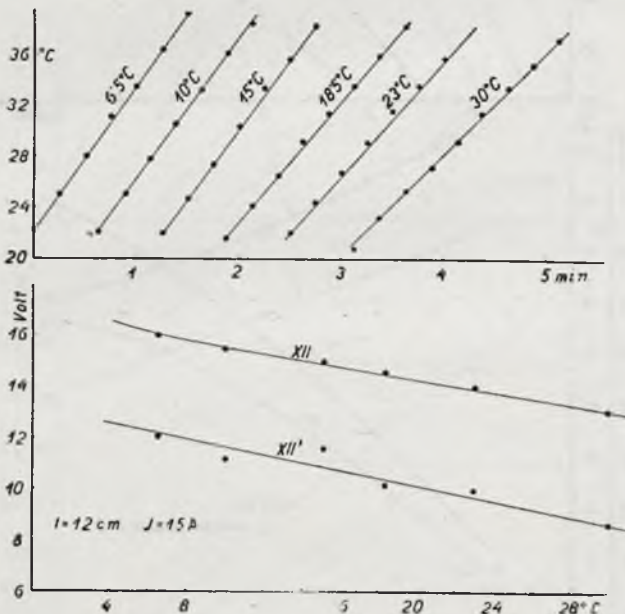
Wpływ chłodzenia zewnętrznego mamy przedstawiony na rys. 9, jakkolwiek z pomiarów poprzednich mogliśmy nieco o tym wnioskować. Z rys. 9 widzimy, że przyrost temperatury w kalorymetrze anodowym zmniejsza się z podwyższeniem temperatury chłodzenia. Obliczony równoważnik ciepła anodowego dla różnych temperatur chłodzenia zewnętrznego przedstawia krzywa XII' ; krzywa XII przedstawia napięcie całkowite.

Na podstawie wszystkich dotychczasowych pomiarów stwierdzić

można ten sam przebieg krzywych energii, wydzielonej na anodzie i energii całego łuku. Badania szczegółowe mogą się teraz ograniczyć do pomiarów napięcia na łuku, gdyż krzywa ciepła anodowego będzie miała przebieg podobny.

7. Charakterystyki łuku niechłodzonego przy pomiarach ciągłych.

Badając wpływ różnych czynników na krzywe całkowitego napięcia, znaleziono warunki, dla których charakterystyki zewnętrzne były pra-



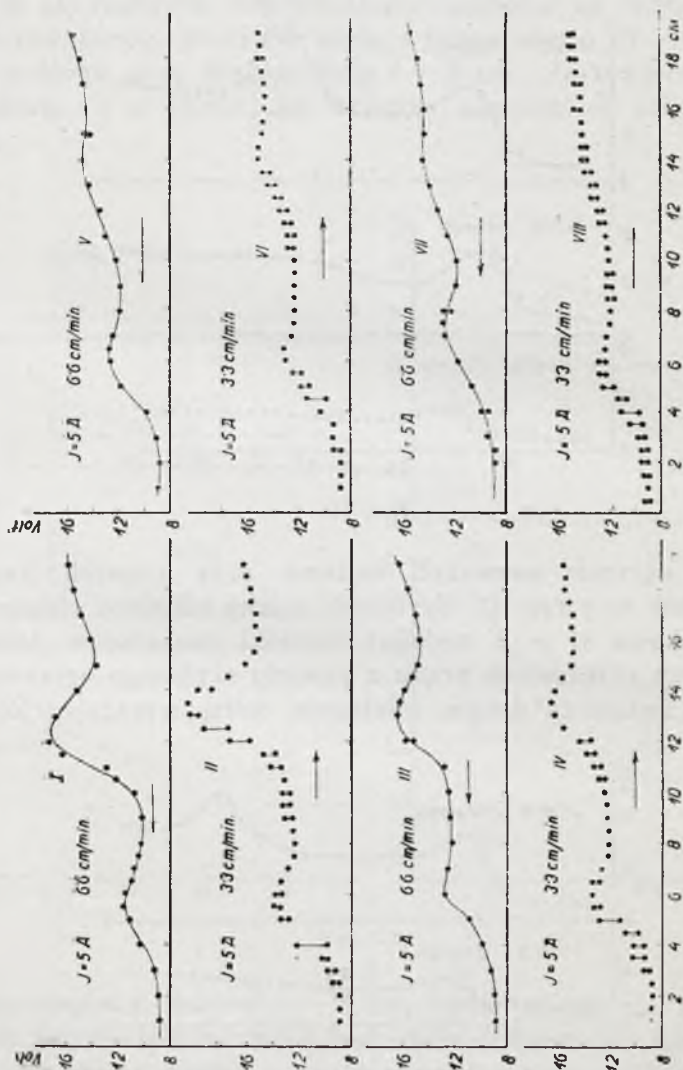
Rys. 9

wie zupełnie odtwarzalne. Dodać jeszcze należy, że przebieg ich był bardziej regularny, aniżeli tych, które omówiliśmy poprzednio. Warunkami temi będzie niechłodzenie łuku przy dość szybkim opuszczaniu katody, w przeciwieństwie do pomiarów poprzednich, które robione były w warunkach bardziej ustalonych.

Wspomnianą wyżej odtwarzalność pomiarów ciągłych widzimy z rys. 10. Pomiaru te, przy stałym natężeniu prądu, robiono jeden po drugim sposobem ciągłym, t. zn. katodę oddalano względnie zbliżano do anody ze stałą prędkością zaznaczoną na rysunku. Lampy nie chłodzono.

Krzywa I przedstawia pomiar przy długości łuku zmniejszającej się z szybkością 6,6 cm/min; następna przy długości, rosnącej z szybkością 3,3 cm/min i t. d.

Na wszystkich tych charakterystykach widzimy, w zakresie długości łuku od 1/2 cm do 20 cm, występowanie dwóch maximów.

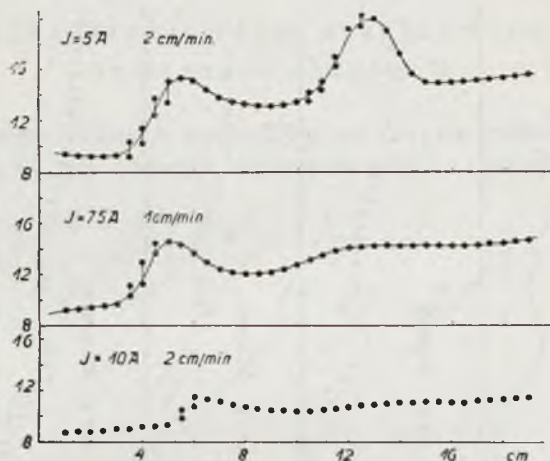


Rys. 10

Przy dalszych pomiarach widzimy, że maxima posiadają wartość coraz to mniejszą, a krzywa napięcia coraz bardziej zbliża się do prostej ukośnej. Jednak w okolicach tworzenia się maximów, pierwszego i drugiego, widzimy charakterystyczne wahania napięcia, co przedstawiono na wykresach przez podanie wartości krańcowych. Przy pomiarach I,

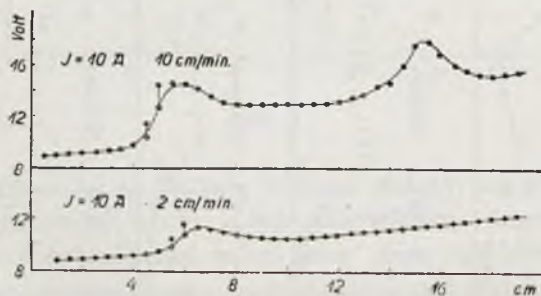
III, V, i VII wahania te także występowały — na rysunku mamy podane tylko wartości średnie.

Zmniejszanie się maximów przy dalszych pomiarach (rys. 10) tłumaczymy zwiększeniem się prędkości pary rtęci wskutek ogrzania się lampy podczas pomiarów poprzednich.



Rys. 11

Wpływ ogrzania zauważyć możemy przy różnych natężeniach prądu. Widzimy to z rys. 11. Szybkość, z jaką oddalano elektrody, była prawie jednakowa (1 — 2 cm/min); warunki początkowe takie same. Przy większych natężeniach prądu z powodu szybszego ogrzania lampy, owe maxima, zwłaszcza drugie, występują mniej wyraźnie. Że jest to

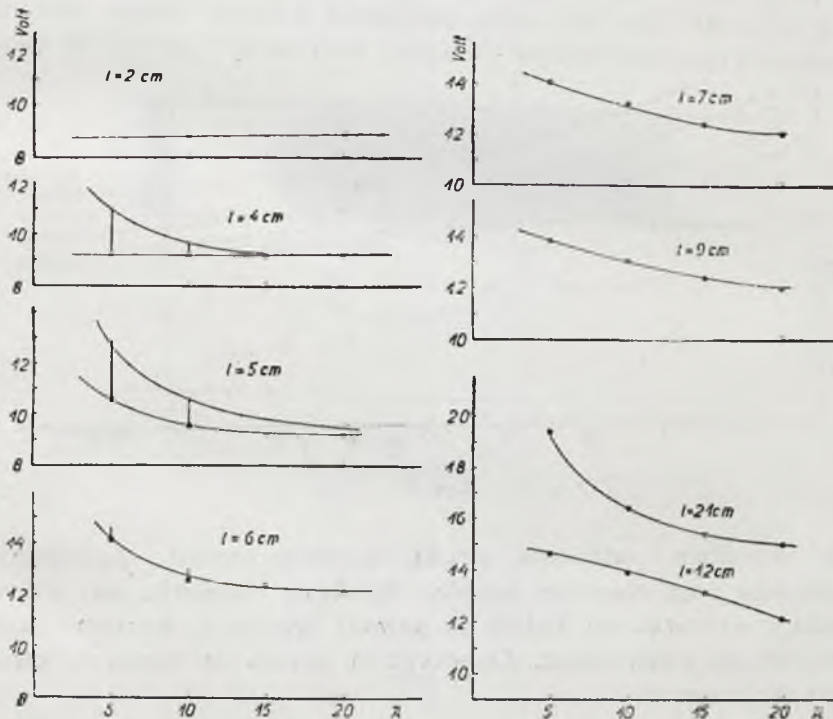


Rys. 12

spowodowane tylko ogrzaniem, przekonano się, wykonywując dwa pomiary przy większym natężeniu prądu (10 A), jeden bardzo szybki, drugi wolny. Warunki początkowe były takie same. Wyniki, przedstawione na rys. 12, potwierdzają to całkowicie. Pierwszy pomiar wykonano przy

zmianie odległości elektrod z szybkością 10 cm/min to znaczy, że cały pomiar trwał 2 min., podczas gdy następny pięć razy dłużej. Zauważamy tutaj prawie całkowite zniknięcie drugiego maximum.

Zmiany napięcia z natężeniem prądu dla różnych długości łuku mamy zestawione na rys. 13, gdzie na osi odciętych mamy natężenie prądu, a na osi rzędnych odpowiadające napięcie na lampie. Podczas tych pomiarów lampę chłodzono wodą o temperaturze 17—19°C. Pomiar pierwszy zrobiono przy długości łuku $l = 2$ cm. Zorzy wówczas brak, anoda znajduje się w ciemni. Jak widzimy, napięcie nie zależy od natężenia prądu.



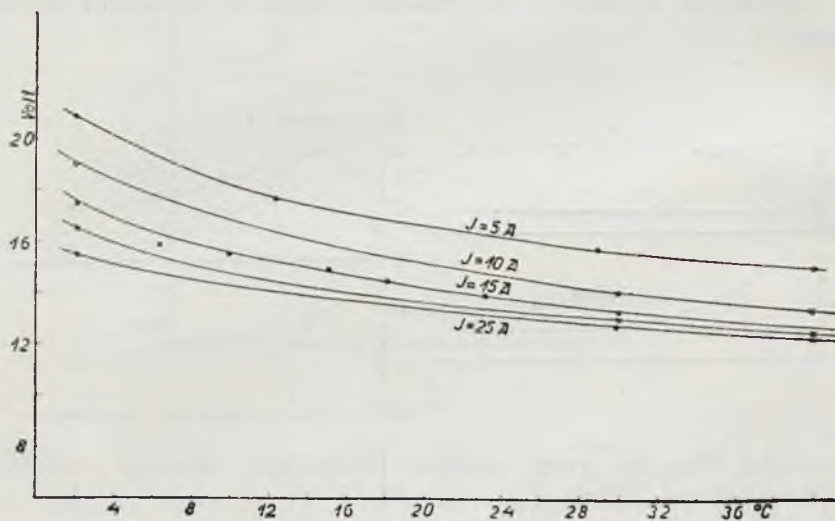
Rys. 13

Przy odległości elektrod $l = 4$ cm, zorza zjawia się przy małych natężeniach prądu, znikając przy większych natężeniach. Linje pionowe przedstawiają obszar wahań napięcia przy zjawianiu się zorzy. Już przy 15 A wahania znikają — przestrzeń między elektrodami wypełnia ciemnia Faradaya — a napięcie na końcówkach lampy ustala się na wartości około 9 V.

Następna krzywa jest zdjęta przy $l = 5$ cm. Zorza z powiększeniem się natężenia znika powolniej. Przy długości $l = 6$ cm (krzywa IV

wahania prawie znikają — jest to pierwsze maximum. Następne krzywe dla 7 i 9 cm, posiadają ten sam kształt, tylko są nieco niższe. Przy $l = 12$ cm krzywa przesuwa się ku górze; jesteśmy w okolicy drugiego maximum. To samo odnosi się do krzywej przy 21 cm długości łuku.

Zestawione wyniki pomiarów napięcia dla różnych natężeń prądu w zależności od temperatury chłodzenia zewnętrznego widzimy na rys. 14. Oś pionowa przedstawia napięcie na końcówkach lampy w woltach, pozioma temperaturę chłodzenia zewnętrznego $0 - 40^{\circ}\text{C}$.



Rys. 14

Ze wzrostem natężenia prądu napięcie maleje, podobnie jak i z prężnością pary rtęci w lampie. Spadanie napięcia ze wzrostem temperatury odbywać się będzie do pewnej wartości, poczem napięcie znów będzie się podwyższać. Zauważyć to można w lampach kwarcowych niechłodzonych.

8. Mechanizm łuku rtęciowego.

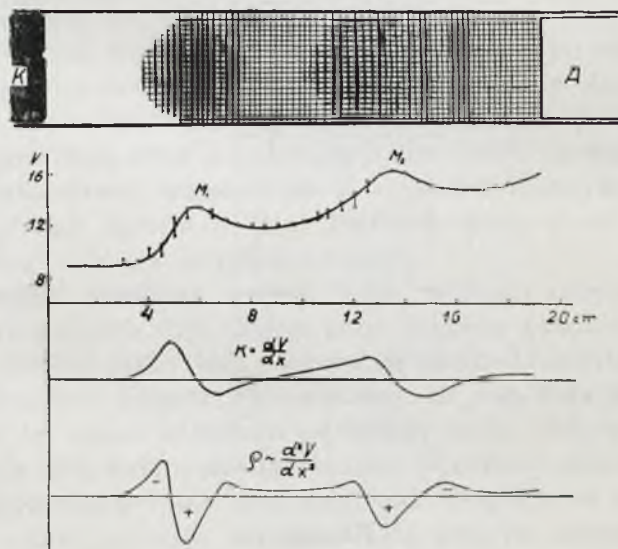
Obserwując kolejne tworzenie się poszczególnych części łuku, zauważyć możemy, że wygląd części już istniejących, przy dalszem rozsuwaniu elektrod się nie zmienia.

Porównyując teraz wygląd łuku z krzywą napięcia całkowitego oraz krzywą ciepła anodowego, dochodzimy do wniosku, że rozkład potencjału między elektrodami będzie podobny do krzywej napięcia na całym łuku.

Znając przebieg krzywej energii, wydzielonej na anodzie w jednostce czasu, oraz przypuszczalny przebieg potencjału wzdłuż łuku, możemy podać ogólny obraz mechanizmu łuku rtęciowego.

Przejdźmy teraz poszczególnie stadja tworzenia się łuku, porównując je z typową krzywą napięcia całkowitego, otrzymaną przez zmianę długości łuku przy pomiarze ciągłym (rys. 15). Krzywa ciepła anodowego, jak to stwierdziliśmy w rozdziale 6, będzie miała przebieg podobny do krzywej napięcia całkowitego jako funkcji długości łuku.

Przy małych długościach łuku, gdy zorza jeszcze nie występuje, widzimy, że — pomijając silnie świecąca i żywo poruszająca się po powierzchni katody plamką katodową oraz tuż nad nią słabo świecąca wiązka katodowa — przestrzeń pomiędzy elektrodami jest prawie ciemna.

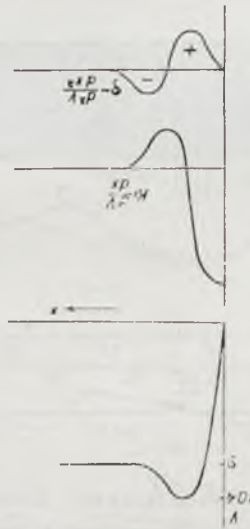


Rys. 15

Napięcie na lampie przy tych długościach łuku jest stałe i posiada wartość około 9 V. Najmniejsza wartość, jaką otrzymano przy tych pomiarach, była 8,6 V. (Nie można zanadto zbliżać katody do anody, gdyż nieco wzburzona od ciągłego ruchu lampki katodowej powierzchnia rtęci powoduje kontakt anody z katodą). Nasuwa się pytanie, jaką wartość posiada spadek katodowy, 9 V, czy też więcej?

Występowanie linii iskrowych w plamce katodowej¹¹⁾ pozwala przypuszczać, że spadek katodowy posiada wartość wyższą od 9 V i to najmniej równą potencjałowi jonizacyjnemu rtęci (10,4 V). Brak owych najmniej 1,4 V wytłumaczyć można istnieniem pola ujemnego w pobliżu katod, co uzasadniamy w sposób następujący.

Z plamki, jako źródła wytryska strumień elektronów. Tuż nad powierzchnią rtęci powodują pędzące elektrony jonizację neutralnych cząstek rtęci. Powstające przytem jony dodatnie dążą ku katodzie, by przez ciągłe bombardowanie powierzchni rtęci podtrzymać w pewnym tylko punkcie wytrysk elektronów. W miejscu jonizacji powstają ładunki przestrzenne, dodatni od strony katody i ujemny od strony anody. Pomiędzy katodą a owym dodatnim ładunkiem istnieje pole elektryczne zwrócone ku katodzie, które zwać będziemy polem dodatnim. Warstwa elektronów powstała przez jonizację tworzy z wyżej wspomnianym dodatnim ładunkiem pole elektryczne ujemne, którego wartość jest równa przynajmniej 1,4 V.



Rys. 16

Przypuszczalny zatem rozkład potencjału w pobliżu katody przedstawiony jest na rys. 16, gdzie podziałka odległości od katody jest znacznie powiększona w porównaniu z podziałką rys. 15. Dla takiego przebiegu potencjału natężenie pola tuż nad katodą przedstawia krzywa różniczkowa $K = \frac{dV}{dx}$. Druga krzywa różniczkowa na podstawie wzoru Poissona wskazuje nam rozkład nabożów

$$\rho \sim \frac{d^2V}{dx^2}.$$

Resztę ciemni Faradaya wypełnia chmura elektronów, rozprzestrzeniająca się przez dyfuzję coraz bardziej ku anodzie. Ciepło wydzielone na

anodzie byłoby wówczas ciepłem wejścia elektronów (Eintrittswärme) $Q = I\varphi$.

Gdy anoda znajdowała się w odległości 4 do 5 cm od katody (zależnie od temperatury chłodzenia i natężenia prądu), widać było w pobliżu anody powstające, to znów znikające, zaczatki zorzy. Z chwilą pojawienia się zorzy napięcie na lampie poczyną oscylować przy równoczesnej zwyżce. Na rysunkach oscylacje te, jak to już wspominaliśmy, zaznaczone są przez podanie wartości krańcowych napięcia. Przy tej długości łuku ilość dopływających do anody elektronów stale się zmniejsza. Powodowałoby to zmniejszenie się natężenia prądu, a w końcu zgaszenie łuku. Załączony w szereg z lampą opór automatycznie zapobiega zbyt znacznemu obniżeniu się natężenia prądu przez samoczynne podwyższenie napięcia na lampie. Podwyżka napięcia powoduje przyśpieszenie elektronów, a te, mając już wystarczającą prędkość, powodują jonizację neutralnych cząsteczek rtęci. O powiększeniu się prędkości elektronów wnioskujemy z powiększenia się ciepła anodowego, gdy anodę umieścimy w tej strefie. Powstające jony dodatnie przy dalszem powiększaniu długości łuku powodują wraz z elektronami utworzenie się drugiej podwójnej warstwy objętościowej, mającej, jak to widzimy z drugiej krzywej różniczkowej, od strony katody dodatni kierunek pola, a od strony anody ujemny, analogicznie jak w pobliżu katody.

Obserwując wówczas wygląd łuku, widzimy tworzenie się jasnej świecącej wiązki świetlnej, która, przy dalszem zwiększaniu odległości elektrod, w postaci jakby kuli poczyną się od anody oddzielać. Zwiększając jeszcze bardziej długość łuku, widzimy, że owa kula świetlna istnieje nadal i to w tej samej odległości od katody, nadto obserwujemy, że przestrzeń między ową kulą a anodą zaczyna wypełniać jakby druga ciemnia podobna do pierwszej tylko nieco jaśniejsza. Napięcie na lampie po osiągnięciu poprzednio pewnego maximum (M_1 , rys. 15) przestaje oscylować, spadając do pewnej wartości. To zmniejszanie się napięcia tłumaczymy istnieniem pola ujemnego, podobnie jak w bezpośrednim pobliżu katody.

Gdy anoda znajduje się w tej strefie łuku, elektrony, dochodzące do anody są przez pole ujemne hamowane—ich energia kinetyczna jest mniejsza, co pociąga za sobą zmniejszenie się ciepła, wydzielanego na anodzie w jednostce czasu.

Przy dalszem jeszcze zwiększaniu odległości elektrod napięcie znów się podnosi. Powstające nowe części zorzy przy anodzie są znów jaśniejsze, co potwierdzają zdjęcia fotograficzne. Napięcie na lampie przytem oscyluje, zwiększając swą wartość, podobnie jak przy tworzeniu się czoła zorzy. Po osiągnięciu drugiego maximum (M_2 , rys. 15), które dla pomiaru przeprowadzonego sposobem ciągłym przypada na odległość 12 do 13 cm od katody, napięcie poczyną spadać. W niektórych warunkach spadało

prawie do tej samej wartości, jaką miało przed drugim maximum. Przepuszczalną trzecią ciemnię trudno było zauważyć ze względu na zbyt silne światło zorzy. Można by się jednak o jej istnieniu przekonać przez przefotometrowanie fotografii łuku przy pomocy mikrofotometru. Analogicznie do tłumaczenia pierwszego maximum tłumaczymy i drugie. Rozkład naboju przedstawia druga krzywa różniczkowa.

9. Porównanie wysnutych wniosków z wynikami innych prac.

Korzystając z widm p. Dziedzickiego, otrzymanych przy badaniu reakcji chemicznej w łuku rtęciowo-wodorowym z małą domieszką helu, można wytłumaczyć występowanie prążków w pewnych tylko częściach łuku.

Jedne linje rtęciowe obserwujemy w całym łuku, inne tylko w pewnych częściach. Linje helowe, do wzbudzenia których potrzeba większego natężenia pola, występują w początku zorzy i przy długościach łuku ca 13 cm, około anody, co zgadza się z naszymi wywodami o pierwszym i drugim maximum. Niewystępowanie linii helowych w plamce tłumaczy się większą prężnością pary rtęci w tej części łuku.

Na rys. 17 tabl. I, mamy trzy zdjęcia spektrograficzne łuku rtęciowo-wodorowego z małą domieszką helu przy różnych ciśnieniach. Ponieważ linje te na odbitce wychodzą bardzo słabo, podajemy je na tym rysunku schematycznie.

Zdjęcie III odpowiada ciśnieniu helu 0,01 mm *Hg*. W plamce katodowej widzimy silnie występującą linję rtęciową *enhanced* (4959 Å). Nieco wyżej w ciemni Faradaya widzimy niektóre tylko linje rtęciowe. Jeszcze wyżej w początku zorzy dodatkowo, gdzie mamy pole elektryczne o dość znacznym natężeniu, zauważamy wystąpienie linii helowych.

Zdjęcie II odpowiada ciśnieniu helu 0,6 mm *Hg*. Zorza dodatnia sięga do samej katody. W początku zorzy dodatkowo, gdzie mamy elektrony prędkie, występują silnie linje helowe, a bardzo słabo linje wodorowe i rtęciowe, jakkolwiek do wzbudzenia rtęci i wodoru potrzeba znacznie mniejszego potencjału*). Jak wiadomo bowiem, przy wzbudzaniu widm przez zderzenie elektronów z drobinami gazu natężenie linii widmowych zależy od prędkości elektronów.

Istnieje mianowicie pewna prędkość krytyczna, powyżej której dopiero zachodzi wzbudzenie—początkowo słabe; przy zwiększaniu się pręd-

*) Widzimy to lepiej na innym zdjęciu rys. 18, tabl. II.

kości elektronów zwiększa się natężenie linii, osiąga pewne maximum, poczem, przy jeszcze większej prędkości, maleje.

Nieco dalej od czoła zorzy zauważamy (rys. 17, zdjęcie II) zmniejszenie się natężenia linii helu, natomiast dla wodoru i rtęci wzrost natężenia. Jest to wpływ pola ujemnego, w którym pędzące elektrony zostają hamowane. Dla wodoru i rtęci mają one prędkość bliższą krytycznej, podczas gdy dla wzbudzenia linii helowych owa prędkość jest za mała.

Zdjęcie I rys. 17 przedstawia widmo górnej części zorzy łuku o długości 13 cm. aż do samej anody. Jest to obszar łuku, gdzie na krzywych napięcia jako funkcji długości obserwowaliśmy tworzenie się drugiego maximum. Linje helowe występują tu bardzo silnie w pobliżu anody; brak ich natomiast poniżej.

Analogicznie do tłumaczenia omówionych powyżej widm istnieniem naprzemian pola ujemnego i dodatniego, można wytłumaczyć zjawisko zaobserwowane przez Gehlhoffa¹¹⁾ w rozładowaniu wysokiego napięcia, (Glimmentladung) w atmosferze wodoru i par rubidu i cezu, gdzie równocześnie obok siebie występowały naprzemian niebieska warstwa wodoru i purpurowa rubidu, albo cezu.

R. Seeliger i J. Okubo¹²⁾, rozpatrując uwarstwienie zorzy przy rozładowaniu wysokiego napięcia w związku z kolejnym wzmocnieniem i osłabieniem natężenia niektórych linii widmowych, przypuszczają, że oprócz elektronów o małej prędkości istnieją elektrony szybkie. Zmiany natężenia linii widmowych, podobnie jak i poprzednio, wytłumaczyć możemy znów istnieniem w zorzy naprzemian dodatnich to znów ujemnych pól elektrycznych.

Jako dalsze poparcie przypuszczeń co do rozkładu natężenia pola posłużyć nam mogą wyniki innych prac, które przedstawimy poniżej.

Prof. Cz. Reczyński¹³⁾, badając reakcję pochłaniania azotu w łuku rtęciowym, stwierdził przez zastosowanie po raz pierwszy zmiany długości łuku, że przy łuku krótkim, gdzie zorzy brak, reakcja nie zachodzi; jest ona najszybsza przy długości łuku 60 mm (czoło zorzy). Ze zwiększeniem długości zorzy (większa długość łuku) spadek ciśnienia nieco się zmniejsza; przy długości łuku 160 mm zauważamy znów nieco szybszą reakcję.

Podobne zjawisko zauważył M. Dziedzicki¹⁴⁾ przy badaniu warunków tworzenia się wodoru rtęci. Reakcja zachodziła najszybciej przy zjawianiu się zorzy, zatem w położeniu naszego pierwszego maximum. Dalsze powiększanie długości łuku nie wpływało wybitniej na szybkość reakcji (maksymalna długość łuku 13 cm). Dla strefy łuku, odpowiadającej naszemu pierwszemu maximum, w związku ze znacznym powięk-

szeniem się szybkości reakcji, Dziedzicki wprowadza osobną nazwę „strefa przejściowa”.

Według naszych przypuszczeń stałość szybkości reakcji mimo zwiększenia długości zorzy jest wynikiem istnienia pola ujemnego, hamującego elektrony.

Co do ciepła anodowego, to podobne wyniki otrzymał Penning¹⁵⁾ przy badaniu rozładowania wysokiego napięcia (Glimmentladung) w atmosferze neonu. Przy stałej odległości elektrod zmieniał on ciśnienie (0—20 mm *Hg*) oraz natężenie prądu (2—5 mA).

W zależności od ciśnienia, występowało w pobliżu anody zabarwienie żółte albo czerwone. Ciepło anodowe, jakie obliczył Penning, stoi w ścisłym związku z występującym u anody zabarwieniem. Gdy zabarwienia brak, wówczas ciepło, wydzielone w jednostce czasu, posiada, podobnie jak i u nas, wartość stałą. Równe ono jest ciepłu wejścia elektronów do anody (miedzi) $Q=I\varphi$, gdzie φ jest stałą Richardsona.

Z chwilą zjawienia się w pobliżu anody poświaty anodowej o zabarwieniu żółtem, ilość ciepła anodowego nagle rośnie do wartości $Q=I(\varphi+A)$, gdzie na A otrzymuje Penning wartości prawie równe potencjałowi jonizacyjnemu neonu (21,5 V).

Przy jeszcze większych ciśnieniach, zjawia się w pobliżu anody poświata o zabarwieniu czerwonym. Ciepło anodowe się zmniejsza, potem znów poczyna rosnąć.

Zmniejszenie się ciepła anodowego objaśnić możemy powstaniem pola ujemnego, które hamuje elektrony.

Krzywa ciepła anodowego, jaką podaje Penning, nie posiada ciągłości w strefie, w której zjawia się zabarwienie czerwone. Fakt, że przy tych samych ciśnieniach dla różnych pomiarów dostawał on różne wartości ciepła anodowego, tłumaczyć można tem, że w poszczególnych pomiarach zmieniał się stosunek czasu trwania zabarwień żółtego i czerwonego; ponieważ zaś zabarwienie żółte spowodowane jest większą szybkością elektronów, czerwone zaś mniejszą, zmiennemu temu stosunkowi odpowiadała zmienna ilość ciepła, wydzielonego na anodzie. Występowanie naprzemian zabarwienia żółtego i czerwonego wyjaśnić można na podstawie pracy Hertza¹⁶⁾, który wykazał, że już nieznaczne zmiany w chyżości elektronów (kilka dziesiątych wolta) spowodować mogą tę zmianę zabarwienia.

Potwierdzenie istnienia bardzo małych prędkości elektronów, dochodzących do anody, gdy ta znajduje się w ciemni Faradaya, znajdujemy u C. C. Van Voorhis'a¹⁷⁾. Pomiary te, podobnie jak i u Penniga, zostały przeprowadzone metodą kalorymetryczną oraz sondą galwaniczną. „Równoważnik elektryczny” ciepła anodowego, obliczony z pomiarów kalorymetrycznych, wynosi średnio 5,8 V. Prędkość elektronów, dochodzą-

nych do anody, wymierzona sondą galwaniczną, waha się około wartości 0,8 V. Taką samą wartość otrzymał Penning. Anoda u C. Van Voorhis'a była sporządzona z molibdenu.

Z nowszych prac, zajmujących się zagadnieniem ciepła wejścia elektronów do metali, przytoczyć można pracę R. Viohla¹⁸⁾. Jakkolwiek nie dotyczy ona materiału, jakiego używałem w swoich pomiarach, t. zn. żelaza—lecz niklu, to jednak zasługuje na wzmiankę ze względu na metodę, jaką się posługiwano. Wiązkę elektronów, odchyłoną przez pole magnetyczne, skierowywano na pewnego rodzaju kalorymetr. Energię kinetyczną elektronów, dochodzących do kalorymetru, obliczano z wielkości odchylenia wiązki elektronów. Ciepło, wydzielone w kalorymetrze, było większe od energii dochodzących elektronów. Nadwyżka tego ciepła, to ciepło wejścia elektronów. Obliczona z tej nadwyżki ciepła wartość φ wynosi 4,3 V.

Streszczenie wyników.

1. Została wypracowana i doświadczalnie wypróbowana metoda kalorymetryczna, dająca możliwość dokładnego wyznaczenia energii, wydzielanej na anodzie łuku rtęciowego, w zależności od różnych czynników, charakteryzujących tego rodzaju rozładowanie elektryczne.

2. Stwierdzono, że w początku zorzy dodatniej (czoło zorzy) istnieje w łuku rtęciowym nagły wzrost natężenia pola elektrycznego, które w dalszych częściach zorzy znów maleje.

3. Stwierdzono, że przy określonych warunkach krzywa napięcia łuku rtęciowego w zależności od długości łuku wykazuje dwa maxima.

4. Przy tych samych warunkach krzywa, przedstawiająca ilość wydzielonego w jednostce czasu ciepła na anodzie, posiada również dwa maxima.

5. Ilość ciepła, wydzielonego na anodzie, stanowi 65 — 70% całkowitej energii łuku.

6. Na podstawie pomiarów elektrycznych, kalorymetrycznych i widmowych przedstawiono mechanizm zjawisk, zachodzących w łuku rtęciowym.

7. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów uzyskano dane, nie opierające się na żadnej teorii mechanizmu łuku, stwierdzające występowanie potrójnych warstw objętościowych, powodujących wewnątrz łuku rtęciowego naprzemian dodatnie to ujemne pola elektryczne, a tem samem warstwowy ustrój zorzy.

Praca ta została wykonana w II Zakładzie Fizycznym Politechniki Lwowskiej pod kierunkiem Prof. Dr. Czesława Reczyńskiego, któ-

remu za wskazanie tematu oraz za cenne rady i wskazówki podczas pracy składam wyrazy serdecznej wdzięczności.

Pragnę również wyrazić serdeczne podziękowanie p. M. Dziedzickiemu za zezwolenie na umieszczenie niektórych jego zdjęć widmowych w niniejszej pracy.

Bibliografia.

1. Ed. Banderet, Dissert. Basel 1912; Verh. d. Basler. Nat. Ges. tom 23, str. 28, 1912.
2. E. D. Child, Phys. Rev. tom 19, str. 117, 1904.
3. M. Schenkel u. W. Schottky, Wiss. Veröffentlich. a. d. Siemens-Konz. tom 2, str. 252, 1922.
4. W. Schottky u. J. Issendorff, ZS. f. Phys. tom 26, str. 85, 1924.
5. A. Güetherschultze, ZS. f. Phys. tom 13, str. 378, 1922, tom 31, str. 509, 1925.
6. I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. tom 26, str. 731, 1923.
7. W. Dällenbach, E. Gehrcke u. E. Stoll, Phys. ZS. tom 24, str. 10, 1925.
8. J. Stark, Cz. Reczyński, A. Schaposchnikoff, Ann. d. Phys. tom 18, str. 213, 1905.
9. I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. tom 27, str. 449, 538, 616, 762 i 810, 1924.
10. J. v. Issendorff, Wiss. Veröffentlich. a. d. Siemens-Konz. tom 4, str. 124, 1924.
11. G. Gehlhoff, Verhandl. d. D. Phys. Ges. tom 12, str. 963, 1910.
12. R. Seeliger u. J. Okubo, Phys. ZS. tom 25, str. 337, 1924.
13. Cz. Reczyński, Spraw. i Prace Pol. Tow. Fiz. tom II, zes. 3, str. 18, 1925.
14. M. Dziedzicki, Spraw. i Prace Pol. Tow. Fiz. tom III, str. 207, 1927.
15. F. M. Penning, Physica tom 4, str. 380, 1924, tom 5, str. 217, 1925.
16. G. Hertz, ZS. f. Phys. tom 38, str. 315, 1923.
17. C. C. Van Voorhis, Phys. Rev. tom 30, str. 325, 1927.
18. R. Viohl, Ann. d. Phys. tom 87, zes. 2, str. 176, 1928.

Rękopis otrzymany d. 22 stycznia 1929.

Zofja Dębińska.

Budowa krystaliczna cienkich warstw metali.

Sur la structure de couches minces de métaux.

Sommaire.

En étudiant les propriétés des couches métalliques très minces, Sorensen, Steinberg, Peacock, Glocker et Kaupp, Horowitz et Bragg ont constaté, soit par la méthode de Bragg, soit par celle de Debye que ces couches présentent une structure cristalline. Les résultats de leurs travaux étaient toutefois souvent en désaccord.

Le but de ce travail était d'étudier la structure des couches métalliques très minces, particulièrement l'influence exercée sur leur structure par la nature du support sur lequel elles sont déposées.

On préparait des couches d'épaisseur de quelques μ , soit par pulvérisation cathodique, soit par distillation dans le vide. Le gaz adsorbé par la surface du support pouvant modifier la structure du dépôt, on purgeait très soigneusement la surface du support des gaz adsorbés en le chauffant préalablement à des températures élevées (700° — 800° C).

On a pu constater par la méthode de Bragg (la méthode de Debye n'a pas donné de résultats) que les couches métalliques de cette épaisseur obtenues sur différents supports sont cristallines et que les microcristaux sont orientés. On voit sur le cliché 2, fig. 3, à côté des raies qui correspondent à la réflexion des rayons X (raie $K\alpha$ du cuivre) sur le réseau cristallin du quartz servant de support (voir cliché 1 de la même figure) une raie diffuse qui correspond à la réflexion sur une couche de platine déposée sur le quartz par pulvérisation cathodique; cette raie est due à la réflexion sur les plans réticulaires (111) du réseau cristallin du platine. On voit de même sur le cliché 4 une raie diffractée par une couche de platine déposée sur le mica (par pulvérisation cathodique) qui manque sur le cliché 3 obtenu avec le mica sans dépôt.

Le cliché 6 a été obtenu à l'aide d'une lame d'aluminium quasi-monocristallin, sur lequel était déposée (par pulvérisation cathodique) une couche de platine. On voit très nettement une raie qui n'apparaît pas sur le cliché 5 obtenu à l'aide de la même lame d'aluminium sans dépôt.

On remarque que la définition de la raie en question et, par conséquent, le degré d'orientation des microcristaux dépend de la nature du support; elle est beaucoup plus nette pour les dépôts de platine sur l'aluminium que sur le mica et sur le quartz (voir les courbes microphotométriques fig. 4 (quartz), fig. 5 (mica), fig. 6 (aluminium).

Les couches obtenues par distillation dans le vide sont cristallines aussi, et beaucoup mieux orientées que celles obtenues par pulvérisation cathodique.

Je tiens à exprimer au Prof. S. Pieńkowski mes remerciements les plus sincères pour les conseils qu'il ma donnés et pour l'intérêt avec lequel il a suivi le développement de ces recherches.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 1 février 1929.

Badanie budowy krystalicznej cienkich warstw metali wypłynęło z analizy ich własności optycznych, magnetycznych i elektrycznych, Wydawało się, że na tej drodze będzie można wyjaśnić rozbieżne rezultaty, które otrzymywali różni autorowie,

Steinberg¹⁾, Sorensen²⁾ i Peacock³⁾, badając własności magnetyczne cienkich warstw metali, stwierdzili, między innymi, za pomocą metody Debye'a, że metal rozpylony termicznie wykazuje budowę krystaliczną. Nie badali oni jednak budowy krystalicznej samej warstwy, a tylko zdejmowali metal rozpylony z płytki i dopiero wtedy poddawali go badaniu röntgenograficznemu.

Szereg badań, również metodą Debye'a, nad budową krystaliczną cienkich warstw metali przeprowadził Kahler¹⁾. Według niego warstwy, utworzone przez rozpylenie katodowe, są krystaliczne, warstwy zaś utworzone przez sublimację budowy krystalicznej nie wykazują; jest to, jak zobaczymy, niezgodne z rezultatami niniejszej pracy.

Glocker i Kaupp²⁾, badając warstwy odkładane elektrolitycznie grubości rzędu dziesiątych części mm i kilku mm, a więc warstwy bardzo grube, wykazali między innymi, posługując się również metodą

1) Phys. Review t. 21, 1923.

2) Phys. Review t. 24 1924.

3) Phys. Review t. 27, 1926.

1) Phys. Review t. 18, 1921.

2) Zeitschrift für Physik t. 24, 1924.

Debye'a, że warstwy te posiadają strukturę włóknistą i że struktura ta występuje znacznie łatwiej, gdy warstwa odkładana jest na elektrodzie z tego samego metalu. Rodzaj podłoża ma tu więc wpływ na budowę warstwy metalu i przy jej tworzeniu odgrywa widocznie znaczną rolę.

Metodą selektywnego odbicia badał Bragg⁶⁾ cały szereg bardzo cienkich swobodnych listków metalowych (złoto, srebro, miedź); wykazały one bardzo wyraźne uporządkowanie, będące, jak to wykazało wiele współczesnych badań, wynikiem walcowania.

Równocześnie z niniejszą pracą prowadzone są przez Horowitza⁷⁾ badania z bardzo cienkimi warstwami metali, odkładanymi na różnych podłożach, za pomocą spektrografu röntgenowskiego próżniowego; płytki badane znajdują się w próżni, co jest bardzo ważne ze względu na to, że gazy adsorbowane na powierzchni płytki nie mają wtedy wpływu na zjawisko. Z dotychczasowych doświadczeń, wykonanych z potasem, okazuje się, że w temperaturze ciekłego powietrza przezroczysta warstwa metalu nie wykazuje budowy krystalicznej. Natomiast zwierciadła potasowe grubości 0,15 mm budowę krystaliczną wykazują.

Wyniki wszystkich tych badań nasuwają przypuszczenie, że w procesie tworzenia się cienkich warstw na jakimś podłożu występować musi pole zewnętrzne atomów podłoża, które wpływa na budowę warstewki i, w związku z nią, na specjalne zachowanie się cienkich warstw pod wielu względami.

Między innymi i Steinberg⁸⁾ przypuszcza, na podstawie swoich doświadczeń, że skoro cienkie warstwy metali są krystaliczne, atomy, padające na podłoże, nie zajmują przy napyłaniu położeń przypadkowych, ale zajmują określone miejsca w siatce, prawdopodobnie pod wpływem atomów, znajdujących się już na podłożu.

W większej skali znane też jest występowanie uporządkowanej krystalizacji; jako przykład służyć tu może zjawisko specjalnego ustawiania się jodku potasu na micy.

Dotychczasowe badania budowy krystalicznej cienkich warstw przeprowadzane były zwykle tylko ubocznie w związku z innymi badaniami. Prace zaś wykonywane tylko w tym celu też nie dały właściwie żadnych pozytywnych rezultatów w kwestji struktury tych warstw.

Należało więc rozwiązać samo zagadnienie budowy cienkich warstw i wyjaśnić sprzeczności w dotychczasowych wynikach. Oprócz stwierdzenia budowy krystalicznej samej warstwy, w pracy niniejszej chodzić będzie o zbadanie, czy i jak budowa krystaliczna cienkich warstw me-

⁶⁾ Nature Nr. 2844, 1924.

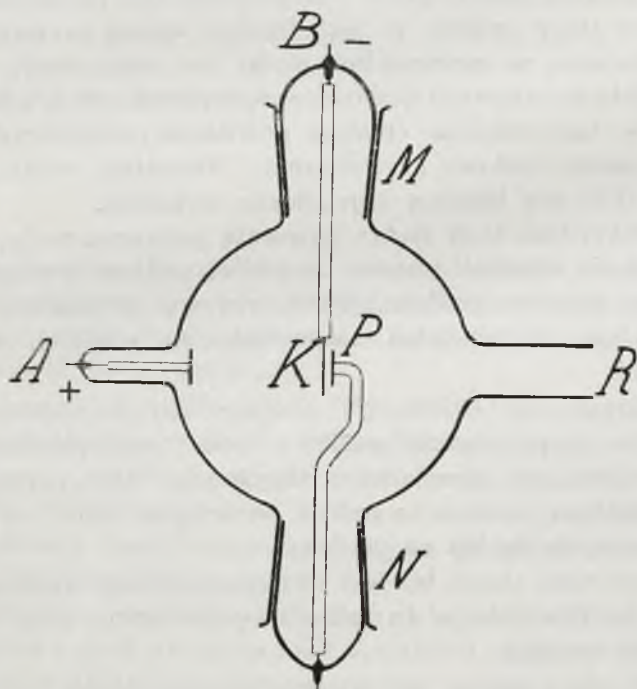
⁷⁾ Phys. Review t. 29, 1927.

⁸⁾ l. c.

tali zależeć będzie od rodzaju podłoża, na którym te warstwy są odkładane.

W pracy niniejszej warstwy otrzymywane były bądź przez rozpylanie katodowe, bądź przez rozpylanie termiczne — w obu wypadkach w wysokiej próżni.

Rys. 1 wyobraża rurę szklaną, w której otrzymywane były warstwy przez rozpylanie katodowe. Rura ta za pośrednictwem rury *R* połączona była z pompami i wypompowywana do odpowiedniego ciśnienia. *P* stanowi uchwyt szklany, zakończony drucikami platynowymi; umieszcza się w nim płytkę, na której rozpyła się warstwę metalu; aby zmie-

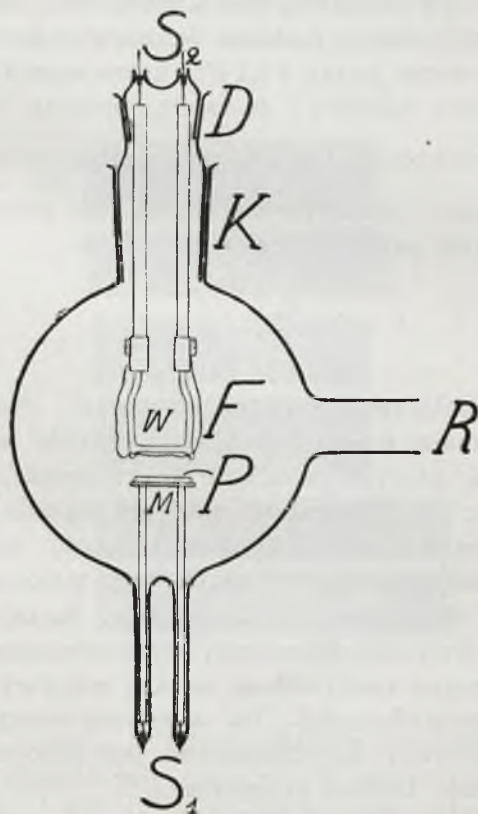


Rys. 1

nianie płytek nie przedstawiało trudności, uchwyt ten umieszczony jest na szlifie szklanym *N*. W szlif górny *M* wtopiona jest elektroda *B*, która stanowi katodę rury próżniowej; na końcu jej umieszczona jest folja *K* z metalu, który ma być napylany na płytce, umieszczonej w uchwycie *P*, w bocznej rurce wtopiona jest elektroda *A*, która stanowi anodę rury próżniowej.

Rys. 2 wyobraża rurę pyreksową, w której otrzymywane były warstwy przez rozpylanie termiczne. Rura ta przez rurkę boczną *R* połączona była z pompami i wypompowywana do próżni pozaröntgenow-

skiej. Na prętach metalowych S_1 , które służą równocześnie jako doprowadzenie prądu, umieszczona jest płytka platynowa M ; na niej umieszcza się płytkę, na której napyłony ma być metal; służy ona równocześnie jako piecyk do wygrzewania podłoża; prąd grzejący doprowadzony jest do płytki M za pomocą drutów S_1 ; P wyobraża płytkę, na której rozpyła się metal. W podwójnym szlifie KD umieszczony jest na odpowiednim uchwycie drut, który ma być napyłony na płytce P . W szlifie D umieszczone są dwa pręty metalowe S_2 , do nich przymocowana



Rys. 2

jest oprawka kwarcowa W , na której nawinięty jest drut rozpylany F . Aby otrzymać warstwę metalu o możliwie jednakowej grubości na całej płytce, oprawka W wraz z drutem F obracana jest na szlifie D .

Specjalna uwaga zwrócona była na dokładne usunięcie warstwy gazu adsorbowanego z powierzchni płytki; spoczywała ona na szerokiej taśmie platynowej, ogrzewanej za pomocą prądu, doprowadzonego przez dolne przewodniki S_1 . Taśmę tę rozżarzano do temperatury około $700-800^{\circ}\text{C}$, podtrzymując stale próżnię pozaröntgenowską. Płytkę, ma-

jąca służyć za podłoże dla warstewki metalu, była w ten sposób odgazywana przez dłuższy przeciąg czasu. Przy otrzymywaniu warstw przez rozpylenie termiczne drut rozpylany też był odpowiednio wygrzany przed rozpyleniem.

Cienka warstwa gazowa może bardzo znacznie wpływać na zjawisko i zmieniać całkowicie swoistą rolę podłoża. Poprzedni badacze nie zwracali na to dostatecznej uwagi.

Warstwy otrzymywane były grubości rzędu kilku do kilkunastu $m\mu$. Były one prawie zupełnie przezroczyste i posiadały zwierciadlaną powierzchnię. Przybliżony pomiar grubości warstwy wykonany był na podstawie metody, opracowanej przez F é r y⁹⁾, który ustalił następującą zależność między grubością warstwy i gęstością optyczną, która mierzy się $\log \frac{I_0}{I}$, gdzie I_0 jest natężeniem światła po przejściu promienia świetlnego (monochromatycznego) przez płytkę czystą lub zanim on padnie na płytkę, I — po przejściu przez płytkę o grubości a ,

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \frac{1}{k} a,$$

gdzie k jest to stały współczynnik zależny od metalu. Mając D z pomiaru fotometrycznego i znając k , możemy obliczyć grubość warstwy a .

Jako podłoża, na których metale były rozpylane, używane były: kwarc topiony i kwarc krystaliczny, wycięty prostopadle do osi głównej, mika i płytkę aluminjowa quasi jednokrystaliczna; otrzymywano ten stan przez odpowiednie walcowanie i wynik tego walcowania sprawdzano za pomocą analizy röntgenowskiej. Oczywiście, że przed wprowadzeniem do próżni płytki były jaknajstaranniej czyszczone znanymi metodami.

Każda z płytek przed rozpyleniem na niej warstwy metalu badana była metodami röntgenograficznymi. Po napyleniu warstwy metalu i jej zbadaniu metal był zmywany (co częstokroć jest dość trudne do osiągnięcia) i płytkę ponownie badana promieniami X .

Badania, przeprowadzone nad budową cienkich warstw metali metodą Debye'a nie dały żadnych wyników: wskutek za małej grubości warstw nie wystąpiły pierścienie ugięcia.

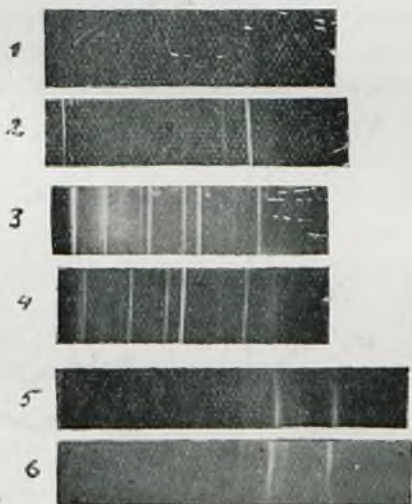
Metoda odbicia selektywnego dała rezultaty dodatnie. Jako źródło promieni X służyła rura gazowa typu Siegbahna z antikatodą miedzianą, zasilana prądem 10 — 20 mA pod napięciem 80000 V .

Płytkę z warstwą metalu umieszczona była na spektrografie w taki sam sposób, jak umieszczane są pojedyncze kryształy, gdy stosuje się

⁹⁾ Journal de Physique t. 9, 1928.

metodę selektywnego odbicia; warstwa metalu ustawiona była, oczywiście, od strony promienia padającego.

Otrzymane klisze dają zupełnie wyraźną odpowiedź. Na fotografii 1 (rys. 3) mamy widmo, otrzymane na czystej płytce kwarcu, zaś na fotografii 2 na płytce kwarcowej, pokrytej warstwą *Pt*, otrzymaną przez rozpylenie katodowe grubości rzędu kilkunastu *mμ*. Widzimy, że na kliszy 2 poza prążkami, odpowiadającymi odbiciu od płytki kwarcowej, występuje dodatkowy rozmyty prążek, który znika, skoro zmyjemy warstewkę. Występowanie tego prążka wykazuje przedewszystkiem, że cienka warstwa metalu posiada budowę krystaliczną, ponadto dowodzi, że powierzchnia odbijająca jest regularna.



Rys. 3

Mierząc kąt odbicia θ , odpowiadający środkowi zacernionego pasemka i znając długość fali promieni λ , wyznaczyć możemy z wzoru Bragga odległość d dla występującej tu prupy płaszczyzn odbijających

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Przyjmując ponadto, że stała siatki krystalicznej *Pt* jest niezmienną, t. zn. $a = 3,93 \cdot 10^{-8}$ cm., odnajdujemy, że odległość d odpowiada odległości płaszczyzn (111)

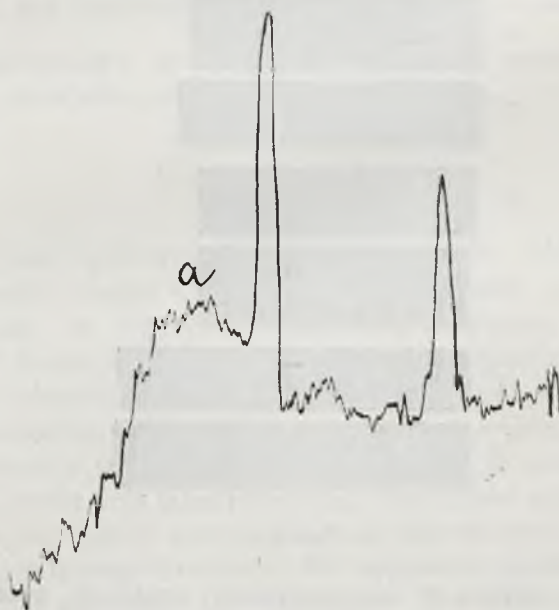
$$d = 2,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Zgodność jest zupełnie zadawalająca, wobec tego, że prążek jest bardzo rozmyty.

Wnioskujemy stąd, że w warstwie tej kierunek (111) jest prostopadły do płaszczyzny podłoża.

Klisze 3 i 4 dają widmo przy odbiciu od czystej powierzchni miki, oraz od płytki mikowej, na której rozpylona była, również katodowo, platyna. Prążek dodatkowy odpowiada, podobnie jak dla warstwy, otrzymywanej na kwarcu, odbiciu od płaszczyzny (111) siatki krystalicznej platyny.

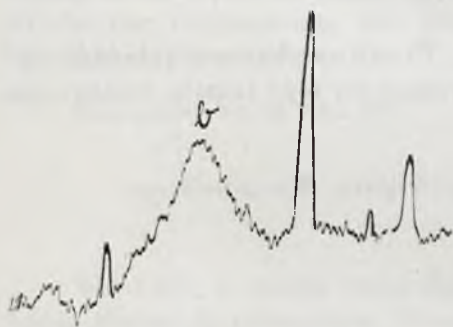
Klisze 5 i 6 dają widmo przy odbiciu od czystej powierzchni płytki aluminiowej quasi jednokrystalicznej i od tejże płytki, pokrytej warstwą platyny, otrzymanej przez rozpylenie katodowe. I w tym wypadku otrzymujemy odbicie od tej samej grupy płaszczyzn siatki krystalicznej platyny (111).



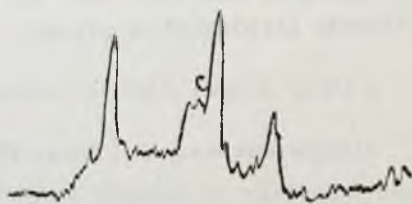
Rys. 4

Jednak, jak to widać z fotografii 2, 4 i 6, charakter prążka, odpowiadającego odbiciu od płaszczyzny (111) siatki krystalicznej *Pt*, zmienia się znacznie, gdy zmieniamy podłoże, na którym rozpylona jest platyna, t. zn. w naszym wypadku przy przejściu od kwarcu do miki i aluminium. Warstwa, odłożona na kwarcu, wykazuje wprawdzie wyraźnie budowę krystaliczną, ale występuje znaczna dyspersja kierunku paratropowego—prążek jest bardzo rozmyty; uporządkowanie nie jest doskonałe. Na micy dyspersja kierunku paratropowego jest znacznie mniejsza; prążek występujący jest znacznie ostrzejszy; uporządkowanie występuje tu więc

o wiele wyraźniej. Na aluminium quasi jednokrystalicznym zaś uporządkowanie jest znacznie większe, niż na miedzi i kwarcu. Prążek, odpowiadający odbiciu od tej samej płaszczyzny (111) jest o wiele ostrzejszy niż dla warstw na kwarcu i miedzi. Szczególnie wyraziście wykazują to krzywe mikrofotometryczne, dające obraz rozkładu natężeń promieni, padających na kliszę. Maximum *a* na krzywej mikrofotometrycznej rys. 4 odpowiada prążkowi, występującemu dla warstwy platyny, rozpylonej na kwarcu; widzimy, że maximum to jest bardzo rozmyte. Maximum *b* na krzywej mikrofotometrycznej rys. 5 odpowiada prążkowi, występującemu dla warstwy platyny, rozpylonej na miedzi; widzimy, że maximum to jest znacznie ostrzejsze, niż maximum *a* na krzywej poprzedniej. Maximum *c* na krzywej rys. 6 odpowiada prążkowi, występującemu dla warstwy platyny, rozpylonej na płytce aluminiowej quasi jednokrystalicznej; widzimy, że maximum to jest o wiele ostrzejsze od maximumów *a* i *b*. Krzywe te wykazują niezbitcie wpływ podłoża na uporządkowanie w warstwach rozpylonego metalu.



Rys. 5



Rys. 6

Przeprowadzono też badania, również metodą Bragga (metoda Debye'a nie dała żadnych rezultatów) z natotami miedzi i niklu, otrzymywanymi przez rozpylenie termiczne. Warstwy te są, oczywiście, również całkowicie uporządkowane. Kryształy w tych warstwach są większe, niż w warstwach, otrzymywanych przez rozpylenie katodowe, gdyż temperatura podłoża jest w pierwszym wypadku wyższa. W warstwach, otrzymywanych przez rozpylenie termiczne, uporządkowanie występuje o wiele wyraźniej może też dlatego, że płytka była bardzo dobrze wygrzana i gazy adsorbowane nie wpływały na zjawisko. Sprzeczność z rezultatami Kahlera wynikać musi z jakiegoś błędu w metodzie pracy tego autora.

W y n i k i.

1. Warstwy metalu *Pt*, *Ni* i *Cu* grubości rzędu kilkunastu m μ wykazują budowę krystaliczną.

2. Warstwy te są wyraźnie uporządkowane, występuje tylko pewna dyspersja kierunku paratropowego.

3. Na występowanie mniejszej lub większej dyspersji kierunku paratropowego wpływ ma rodzaj podłoża, na którym warstwa metalu jest odłożona. Przejawia się w tym wpływ pola zewnętrznego na budowę cienkiej warstwy metalu.

4. Przy porównaniu budowy krystalicznej cienkich warstw, otrzymywanych przez rozpylenie katodowe, z budową krystaliczną warstw, otrzymywanych przez rozpylenie termiczne okazuje się, że warstwy, otrzymywane przez rozpylenie termiczne wykazują wyraźniejsze uporządkowanie.

Badania te są prowadzone w dalszym ciągu; między innymi zbadany będzie wpływ temperatury podłoża.

Panu Profesorowi Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu składam najserdeczniejsze podziękowanie za powierzenie mi tego tematu badań oraz za światłe kierownictwo pracą.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 1 lutego 1929.

Włodzimierz Daniewski.

Metody powiększania zdolności rozszczepiającej klisz fotograficznych.

*Die Methoden zur Verbesserung der Detailwiedergabe von
photographischen Platten.*

Zusammenfassung.

Der Verfasser diskutiert alle Methoden der Feinkornentwicklung, welche zur Verbesserung der Detailwiedergabe führen, und gibt einige brauchbare Vorschriften.

Eingegangen am 22 März 1929.

Wiadomo, iż klisza fotograficzna posiada granicę w zdolności oddawania drobnych szczegółów. Stosunek detalu minimalnego w przedmiocie do detalu minimalnego na kliszy równa się, jak wiadomo, iloczynowi stałej Goldberga K przez współczynnik kątowy γ krzywej gradacji, t. j.

$$\frac{Dt_0}{Dt_k} = K \gamma,$$

gdzie minimalny detal przedmiotu Dt_0 przyjmujemy zwykle za równy 0,007, co odpowiada 1,5% różnicy jasności, zaś minimalny detal na kliszy oznaczyliśmy przez Dt_k ¹⁾. W wypadku kliszy idealnej $\gamma = 1$, $Dt_0 = Dt_k$, a więc $K = 1$. W praktyce stała Goldberga rzadko dochodzi do 0,5; na wielkość jej składają się dwa czynniki, uniemożliwiające oddawanie szczegółów: po pierwsze dyfuzja światła, czyli t. zw. *halo*, po drugie skończona wielkość ziarna kliszy fotograficznej.

Dyfuzję światła możemy zmniejszyć, stosując pod warstwą emulsji

¹⁾ E. Goldberg, Aufbau des photographischen Bildes, Knapp, Halle, 1925, str. 70.

światłoczułej warstwę żelatyny, zabarwionej na czerwono (aurancją), lub zawierającej zemulgowany MnO_2 ; są to tak zwane klisze *bezodblaskowe*.

Ziarno srebra kliszy jest zwykle kilkakrotnie większe od pierwotnego ziarna $AgBr$; pochodzi to stąd, że, przy wywoływaniu, ziarna się zrastają wskutek gwałtownego działania wywoływacza. Eksplozje ziaren $AgBr$ zdołano utrwalić na wstędze kinematograficznej¹⁾. Można zapobiec zrastaniu się ziaren, stosując wywoływacze, działające łagodnie i powoli. Wywoływacze takie dadzą się podzielić na trzy grupy.

Do pierwszej zaliczymy wywoływacze o składzie normalnym, pozbawione jednak zasady, zwiększającej ich potencjał redukcji. Oczywiście nie może tu być mowy o amidolu, który i bez zasady działa bardzo gwałtownie. Przytoczę tutaj dwie recepty. Pierwsza

Metolu	15,0 gr.,
Siarczynu sodu krystalicznego	150,0 gr.,
Bromku potasu	0,2 gr.,
Wody	1000,0 gr.

daje negatywy bardzo miękkie i doskonale wyrobione. Drugą jest recepta Kodaka

Metolu	2,0 gr.,
Hydrochinonu	5,0 gr.,
Siarczynu sodu krystalicznego	200,0 gr.,
Boraksu	2,0 gr.,
Wody	1000,0 gr.,

która daje negatywy silniejsze.

Do drugiej grupy zaliczymy wywoływacze, których produkty utlenienia garbują żelatynę, przez co zrastanie ziaren jest utrudnione. Należy tu pyrokatechina bez siarczynu, przygotowana według recepty

Pyrokatechiny	2,0 gr.,
Potażu	20,0 gr.,
Wody	1000,0 gr.

Roztwór ten jest nietrwały, to też na zapas robimy roztwór 2 gr. pyrokatechiny w 100 gr. wody i 20 gr. potażu w 100 gr. wody; do użycia mieszamy równe objętości przygotowanych płynów i rozcieńczamy odpowiednio wodą. Wywoływacz ten znakomicie wyrównywa duże różnice w naświetleniu.

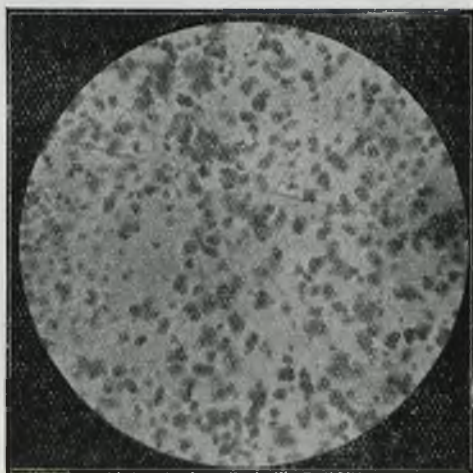
Dotychczas opisane wywoływacze dają 2—3 razy mniejsze do normalnego i nie dają tak wybitnego efektu, jak wywoływacze, które-

¹⁾ Abr. Scient. Publ. of. Eastman Kodak Comp., N° 341.

zaliczamy do trzeciej grupy. Należą tu substancje, redukujące srebro w postaci szarej odmiany β , mniej uzdolnionej do zrastania niż zwykła odmiana α . Należy tutaj parafenylenodwuamina. Wywoływacz przygotowujemy według recepty

Parafenylenodwuaminy	10,0 gr.,
Siarczynu sodu krystalicznego	60,0 gr.,
Wody	1000,0 gr.

Wywoływanie odbywa się bardzo powoli i trwa $\frac{1}{2}$ do 1 godziny. Ziarno otrzymuje się nadzwyczaj drobne (do 10 razy mniejsze niż normalne, co zresztą w silnym stopniu zależy od rodzaju emulsji); niestety jednak, naskutek jasnej barwy wydzielonego srebra, otrzymuje się bardzo słabe krycie tak, że konieczne jest wzmocnienie kliszy. Z pośród wielu wzmoc-

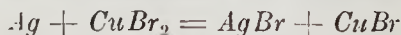


Rys. 1

niaczy, które wypróbowałem, niewiele jest godnych polecenia.*{Zupełnie prawie nie zwiększa ziarna następujący

Siarczynu miedzi	10,0 gr.,
Bromku potasu	15,0 gr.,
Wody	200,0 gr.

W płynie tym kliszę, dobrze wymyć, odbielamy według wzoru



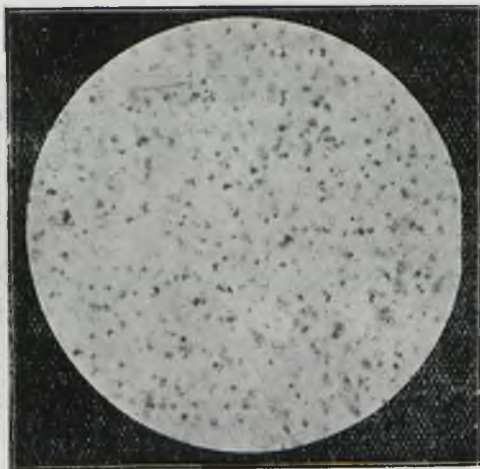
i następnie, po krótkim opłukaniu, czernimy w dowolnym wywoływaczu. Inny wzmocniacz miedziowy ma skład następujący.

Cytrynjanu potasu	60,0 gr.,
Siarczanu miedzi	8,0 gr.,
Żelazocjanku potasu	7,0 gr.,
Wody	1000,0 gr.

Wszystkie odczynniki należy rozpuścić oddzielnie i zmieszać w podanej kolejności. Wzmacnianie zachodzi według wzoru

$2Ag + 2K_3Fe(CN)_6 + 4CuSO_4 = 2Cu_2Fe(CN)_6 + Ag_2SO_4 + 3K_2SO_4$,
tworzy się przytem żelazocjanek miedziowy o barwie czerwonej; ziarno zwiększa się bardzo nieznacznie.

Wzmacniacz uranowy daje silne wzmocnienie, jednak trudno uniknąć przy nim plam.



Rys. 2

Na rys. 1 i 2 mamy mikrofotografie, przedstawiające, w powiększeniu 470-krotnym ziarno kliszy Opta, wywołanej zwykłym metol-hydrochinonem (rys. 1) oraz parafenylenodwuaminą (rys. 2).

Rękopis otrzymany d. 22 marca 1929.

Jerzy Starkiewicz.

Wpływ długości fali promieniowania wzbudzającego na widmo fluorescencji roztworów lepkich i stałych.

L'influence de la longueur d'onde du rayonnement excitateur sur le spectre de fluorescence des solutions visqueuses et solides.

Sommaire.

Les recherches de Lommel¹⁾, de Nichols et Merritt²⁾ et de Jabłoński³⁾ ont mis en évidence le fait bien important que la répartition de l'intensité du rayonnement dans les spectres de fluorescence des solutions de quelques substances organiques (comme la fluorescéine, l'esculine etc.) est parfaitement indépendante de la longueur d'onde excitatrice.

Les dissolvants utilisés par ces auteurs (alcool, eau), étant peu visqueux, on peut supposer que ce sont les chocs des molécules du corps dissous avec les molécules du dissolvant qui jouent un rôle essentiel dans ce phénomène. Il semblait donc probable que pour des solutions très visqueuses, où le nombre des chocs est restreint, la répartition de l'intensité dans le spectre peut dépendre de la longueur d'onde excitatrice. On a étudié dans le présent travail surtout les conditions d'apparition de la partie antistokesienne du spectre de fluorescence. On a observé la fluorescence de l'esculine, de la fluorescéine et de la rhodamine dans les solutions solides (p. ex. dans le sucre non cristallisé ou dans la gélatine) ou liquides, mais très visqueuses (glycérine).

La disposition des appareils est représentée dans la fig. 1. Le rayonnement dispersé d'une lampe à mercure *S* (ou d'une étincelle à électrodes en magnésium) était projeté sur une couche mince *PP* de la solution étudiée. On obtenait de cette manière dans le plan *PP* une fluorescence excitée par le rayonnement de différentes longueurs d'onde.

¹⁾ Voir Kayser, Handbuch d. Spectroscopie, IV, chap. VI.

²⁾ L. Nichols et E. Merrit, The Phys. Rev. 18, 403, 1904.

³⁾ A. Jabłoński, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. VII, 1, 1926.

Les lentilles L_3 et L_4 projetaient la lumière de la fluorescence sur les fentes de deux spectrographes F'_1 et F'_2 placées de cette manière qu'on puisse, pendant la même pose et dans les mêmes conditions, obtenir sur différents niveaux de la plaque les spectres de la fluorescence, excitée par le rayonnement de différentes longueurs d'onde. En photographiant la fluorescence des deux côtés de la couche étudiée on pouvait se rendre compte de l'influence de l'absorption de la lumière de fluorescence. On a étudié les courbes de la distribution du noircissement de la plaque pour chacun de ces spectres à l'aide d'un microphotomètre enregistreur du type M 011. La comparaison des courbes correspondant aux spectres, excités par la lumière de différentes longueurs d'onde, permettait de mettre en évidence les différences essentielles dans la répartition de l'intensité de ces spectres.

La fig. 4 représente une photographie des spectres de la luminescence d'une solution d'esculine dans le sucre, excitée par les raies $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (*a*), $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (*b*) et $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (*c*); la fig. 5 représente les courbes du noircissement correspondantes (*I*, *II* et *III*). Cette photographie a été prise du côté de la surface éclairée de la couche examinée. Dans les figures 6 et 7 sont représentés les spectres, photographiés à travers la couche de la solution; les fig. 8 et 9 nous donnent les courbes du noircissement correspondantes. P. ex. la fig. 8 représente les courbes du noircissement des spectres de la fluorescence, excitée par les raies $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (*I*) et $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (*II*). La comparaison de ces courbes conduit à la conclusion que la partie du spectre correspondant au domaine des ondes plus courtes que la longueur d'onde de la lumière excitatrice est considérablement affaiblie.

On a observé un phénomène tout à fait analogue pour les solutions d'esculine dans la gélatine (fig. 10, 11, 12 et 13) et dans la glycérine (fig. 14). Le résultat obtenu pour les solutions dans la glycérine est surtout important, parce que ces solutions ne produisent aucun phénomène secondaire, comme la phosphorescence de l'esculine dans le sucre ou la luminescence propre de la gélatine. Les spectres indiqués par *a* et *d* dans la fig. 14 sont excités par la raie $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ du mercure, les spectres *b* et *c* par la raie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$. La comparaison de ces spectres confirme la conclusion que nous avons énoncée plus haut. On a obtenu le résultat analogue en excitant les solutions solides de la fluorescéine par les raies $\lambda = 448 \text{ m}\mu$ et $\lambda = 517 - 8 \text{ m}\mu$ du rayonnement d'une étincelle à électrodes en magnésium (fig. 15 et 16).

En excitant la fluorescence à l'aide du rayonnement de longueurs d'onde plus courtes que celles du domaine du spectre de la fluorescence, on a obtenu la répartition de l'intensité dans tous les cas rigoureusement indépendante de la longueur d'onde excitatrice.

Ces recherches expérimentales nous conduisent aux conclusions suivantes:

1) Les chocs moléculaires jouent un rôle essentiel dans le phénomène d'apparition de la partie antistokesienne du spectre de fluorescence. En effet, l'intensité de cette partie du spectre va en décroissant lorsque la viscosité du dissolvant augmente.

2) La répartition de l'intensité restant indépendante de la longueur d'onde excitatrice même pour des corps très visqueux (à l'exception de la fluorescence antistokesienne), elle peut être envisagée comme due à une action réciproque des molécules d'un corps solide ou liquide et non à des chocs. Par contre, l'indépendance de la répartition de l'intensité pour les corps gazeux ne peut être produite que par les chocs moléculaires.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 12 avril 1929.

1. W s t ę p.

Rozkład natężeń promieniowania w widmach fluorescencji roztworów pewnych substancyj organicznych (fluoresceina, rodamina, eskuлина) nie zależy od długości fali światła wzbudzającego. Z dawniejszych prac, stwierdzających tę niezależność, wymienić można liczne prace Lommel (p. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, t. IV, rozdz. VI). Później Nichols i Merritt¹⁾ znaleźli niezależność widma fluorescencji od długości fali promieniowania wzbudzającego w wyniku niezbyt dokładnych, subiektywnych obserwacji spektrofotometrycznych. Wreszcie Jabłoński²⁾ potwierdził w przypadku roztworów fluoresceiny wyniki prac powyższych na drodze fotografowania i porównywania widm fluorescencji monochromatycznie wzbudzanej. Metoda Jabłońskiego pozwalała wyrugować zniekształcający widmo fluorescencji wpływ reabsorpcji, przytem do wzbudzania używano promieniowania monochromatycznego o długościach fali, przypadających w całym szerokim obszarze widma absorpcyjnego (od $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ do $\lambda = 5300 \text{ \AA}$). Widmo fluorescencji,

¹⁾ L. Nichols i E. Merritt, The Phys. Rev. 18, 403, 1904.

²⁾ A. Jabłoński, Sprawozdania i Prace P.T.F., VII, 1, 1926.

wzbudzonej promieniowaniem krótkofalowym, nie różniło się w istocie od widma, wzbudzonego możliwie najbardziej długofalowym promieniowaniem, nawet jeżeli występowała część antistokesowska fluorescencji (przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali $\lambda = 5300 \text{ \AA}$).

Wydaje się rzeczą prawdopodobną, że dla niezależności rozkładu natężeń w widmach fluorescencji duże znaczenie posiadają zderzenia cząsteczek ciała rozpuszczonego z cząsteczkami rozpuszczalnika. Zderzenia te przyjęto bowiem czynić odpowiedzialnymi za takie fakty, jak występowanie fluorescencji antistokesowskiej lub zmniejszanie się wydajności fluorescencji przy wzbudzaniu promieniowaniem bardziej krótkofalowym¹⁾. Również w zmianach, jakie zachodzą w widmach fluorescencji wskutek zmian temperatury, widoczne jest duże znaczenie zderzeń²⁾. Celem niniejszej pracy było przeto znalezienie warunków, w których przy zmniejszonym prawdopodobieństwie zderzeń międzycząsteczkowych występowałby wpływ długości fali światła wzbudzającego na rozkład natężeń w widmie fluorescencji. W szczególności należało się spodziewać, że w roztworach bardzo lepkich, w których ruchliwość cząsteczek jest ograniczona, będzie utrudnione występowanie fluorescencji antistokesowskiej, wskutek czego widma, wzbudzone falami o możliwie największych długościach, miałyby zasięg zmniejszony od strony fal krótkich. Szczególnie odpowiednie do badania fluorescencji w tych warunkach okazały się przechłodzone roztwory cukrowe, znajdujące się w temperaturze normalnej w stanie masy szklistej. W kilku przypadkach obserwowano fluorescencję w wysuszonych roztworach żelatynowych oraz w roztworach glicerynowych, stosunkowo mało lepkich w porównaniu do roztworów cukrowych i żelatynowych. Fotografowano i porównywano widma fluorescencji eskuliny, fluoresceiny i rodaminy, wzbudzane jednobarwnie.

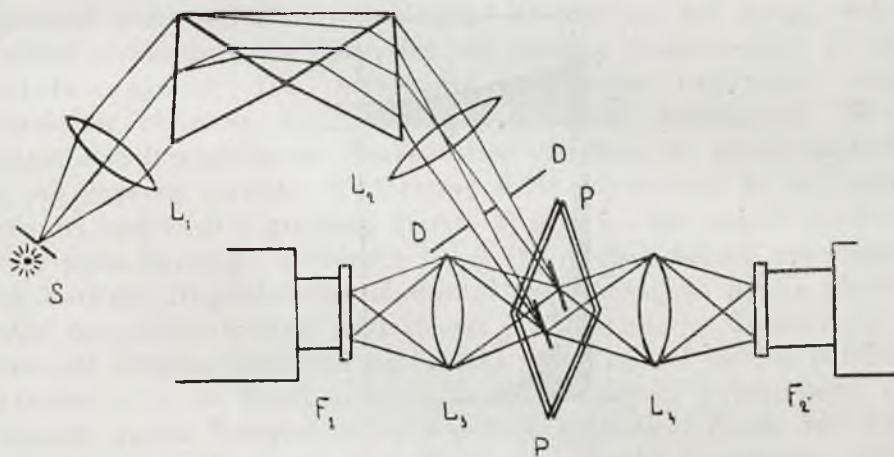
2. Przygotowanie roztworów.

Przygotowanie stałych roztworów cukrowych było dość mozolne ze względu na konieczność uniknięcia szybkiej krystalizacji oraz karamelizacji roztworu, która, nadając roztworowi żółte zabarwienie, była bardzo niepożądana nie tylko przy badaniu absorpcji, ale uniemożliwiała również (przy zastosowanej metodzie pracy) porównywanie widm, wzbudzonych falami o różnych długościach wskutek ujemnego

¹⁾ S. Szczeniowski, Sprawozdania i Prace P. T. F., VIII, 53, 1927.

²⁾ R. W. Wood, The Phys. Rev., 6, 310, 1928. Autor spodziewał się uzyskać wzmocnienie antistokesowskiej części widma fluorescencji fluoresceiny przez podwyższenie temperatury od 0°C do 100°C .

wplywu zjawiska reabsorpcji. Stężony roztwór cukru w wodzie, zawierający substancję fluoryzującą, odparowywano w kąpeli glicerynowej w temperaturze około $110^{\circ}C$ pod ciśnieniem zmniejszonym. W tej temperaturze nie występuje jeszcze karamelizacja cukru. Gdy, wskutek zmniejszenia zawartości wody, temperatura wrzenia roztworu począł wznosić się ponad $110^{\circ}C$, zwiększano silnie dopływ ciepła i możliwie szybko (dla uniknięcia karamelizacji) podwyższano temperaturę roztworu do $160^{\circ}C$ pod ciśnieniem około 10 cm. słupa *Hg*. Z chwilą osiągnięcia tej temperatury wrzenia zawartość wody w roztworze była tak mała, że po szybkim wylaniu roztworu do naczynia obserwacyjnego i nagłym ochłodzeniu do temperatury normalnej udawało się otrzymać zupełnie niewykrystalizowane roztwory fluoryzujące w postaci szklistej



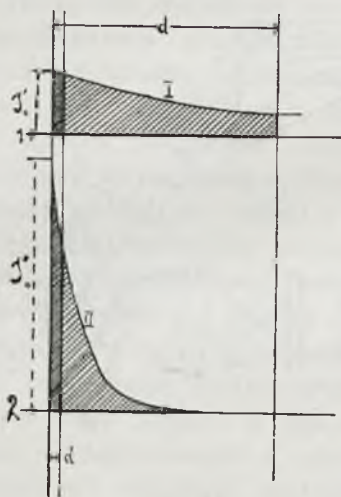
Rys. 1

i przezroczystej masy. W pracy niniejszej zależało na otrzymaniu możliwie cienkich warstewek roztworu. Osiągano to przez zgniatanie syropu cukrowego między gorącymi płytkami szklanymi lub kwarcowymi, które następnie nagle chłodzono. Grubość warstewek badanych roztworów wynosiła w niektórych przypadkach zaledwie około 0,05—0,1 mm. Również roztwory żelatynowe otrzymywano w postaci bardzo cienkich błonek, które poddawano dokładnemu wysuszeniu.

3. Metoda doświadczalna.

Metoda doświadczalna zmierzała do tego, by jednocześnie móc na kliszy otrzymać szereg widm fluorescencji, z których każde byłoby wzbudzone promieniowaniem o innej długości fali. W tym celu zasto-

sowano metodę podobną do metody skrzyżowanych pryzmatów; układ przyrządów przedstawia rys. 1. S oznacza źródło światła wzbudzającego, którym zwykle była kapilarna lampa rtęciowa; w pewnych przypadkach używano iskry magnezowej. Silnie zbierająca soczewka L_1 rzucała wiązkę równoległą promieni lampy S na układ pryzmatów, poczem promienie były zbierane przez soczewkę L_2 tak, że w płaszczyźnie PP otrzymywano szereg rzeczywistych ostrych obrazów źródła światła S w postaci prążków, odpowiadających różnym długościom fali promieniowania lampy rtęciowej lub zastosowanej iskry. Przy pomocy diafragmy DD można było dowolnie zmniejszać natężenie promieniowania w każdym z tych obrazów. Jeżeli w płaszczyźnie PP umieszczono warstwę



Rys. 2

roztworu badanego, to w miejscu padania każdego prążka, który mógł być pochłonięty przez roztwór, ukazywała się fluorescencja, widoczna tak poprzez roztwór, jakoteż od strony jego powierzchni. Odpowiednio do tego duże soczewki L_3 i L_4 rzucały obrazy prążków fluoryzujących na szczeliny dwóch spektrografów F_1 i F_2 , ustawione prostopadle do kierunku prążków fluoryzujących. Na różnych poziomach kliszy otrzymywano jednocześnie szereg widm fluorescencji, z których każde wzbudzone było innym prążkiem lampy rtęciowej względnie iskry magnezowej. Metoda zastosowana pozwalała na bezpośrednie porównanie tych widm, sfotografowanych w identycznych warunkach w ciągu tego samego czasu i na tej samej kliszy. Do porównywania widm posługiwano się krzywami zaczernienia, otrzymanymi przez fotometrowanie klisz zapomocą mikrofotometru Molla.

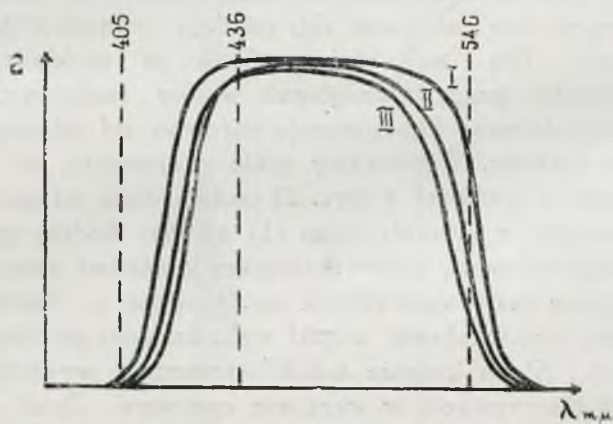
Możność regulowania natężenia promieniowania w prążkach wzbudzających (przy pomocy diafragm *DD*) a przeto i natężenia fluorescencji miała przy porównaniu widm znaczenie zasadnicze. Skoro bowiem już pierwsze obserwacje wykazały, że zmiany w rozkładzie natężeń dotyczą krótkofalowej części widma emisyjnego, starano się tak dobrać zaczerznienia dwóch porównywanych widm na kliszy, aby od strony fal długich krzywe zaczerznienia pokrywały się na całej przestrzeni od maximum aż do końca pasma. Wówczas porównanie krzywych zaczerznień kliszy w częściach krótkofalowych widm fluorescencji danego roztworu, wzbudzonych promieniowaniem o różnych długościach fali, było podstawą do ustalenia różnic w rozkładzie natężeń.

Zaznaczyć należy, że, jak wykazał Jabłoński¹⁾, krzywe zaczerznienia widm wzbudzonych różnemi długościami fali mogą, wskutek zjawiska reabsorpcji, nie pokrywać się, pomimo jednakowego w istocie rozkładu natężeń. Dla wykazania różnic w rozkładzie natężeń należało w niniejszej pracy wyrugować wpływ reabsorpcji. W tym właśnie celu fotografowano fluorescencję zarówno od strony naświetlanej, jak poprzez roztwór. Wyobraźmy sobie mianowicie, że na warstwę roztworu badanego o grubości *d* (rys. 2) padają dwie wiązki promieniowania wzbudzającego, z których jedna (1) niechaj będzie promieniowaniem bardziej długofalowym, odpowiadającym krańcowi pasma absorpcji, a więc posiadającym mały współczynnik pochłaniania μ_1 . Współczynnik pochłaniania drugiej, krótkofalowej wiązki wzbudzającej niechaj będzie μ_2 , przyczem $\mu_2 \gg \mu_1$. Niech krzywe *I* i *II* oznaczają wykładniczy zanik natężenia wiązki fluoryzującej w warstwie roztworu. Zanik ten będzie bardzo powolny dla wiązki 1, podczas gdy wiązka 2 zaniknie całkowicie już przy powierzchni roztworu. Jeżeli fotografować będziemy fluorescencję od strony naświetlanej, to promieniowanie fluorescencji, wzbudzonej przez wiązkę 2, będzie dostawać się do szczeliny spektrografu prawie nie zmniejszone przez reabsorpcję, natomiast promieniowanie, wzbudzone przez wiązkę 1, będzie w swej krótkofalowej części silnie pochłonięte przez grubą warstwę roztworu. W tym przypadku mogą wystąpić duże różnice między krzywymi zaczerznień widm fluorescencji, nie świadczące jednak o istotnych różnicach w rozkładzie natężeń. Np. rys. 3 przedstawia krzywe zaczerznienia kliszy w widmach fluorescencji wodnych roztworów eskuliny, wzbudzonych prążkami 436 $m\mu$ (krzywa *I*), 405 $m\mu$ (krzywa *II*) i 366 $m\mu$ (krzywa *III*). Porównanie krzywych *II* i *III* wykazuje, że krzywa *II*, pomimo większego zasięgu od strony fal długich, ma od strony fal krótkich zasięg mniejszy, niż krzywa *III*.

¹⁾ A. Jabłoński, l. c.

Jest to skutek znacznie większej absorpcji prążka 405 m μ . Fotografowanie widm fluorescencji nie od strony naświetlanej powierzchni roztworu badanego, lecz poprzez roztwór, winnoby wykazać różnice, idące w kierunku przeciwnym: silniej zniekształcone powinno być widmo fluorescencji, wzbudzonej przez promieniowanie o dużym współczynniku pochłaniania, słabiej — o małym (przy założeniu, że w grę wchodzi tylko zjawisko reabsorpcji). Dlatego w niniejszej pracy dla wykazania istotnych różnic w rozkładzie natężeń fotografowano fluorescencję w obydwóch rozważanych kierunkach.

Przy fotografowaniu fluorescencji poprzez roztwór, warstwa roztworu musiała być dostatecznie cienka, aby reabsorpcja, zniekształcając silnie obydwa widma, nie uniemożliwiła wykazania drobnych różnic w rozkładzie natężeń. Bardzo cienkie warstewki roztworu badanego otrzymy-



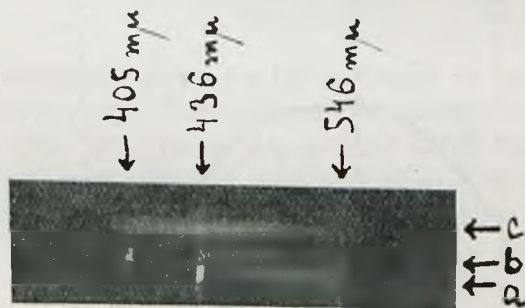
Rys. 3

wano w sposób podany poprzednio. Grubość warstwy dostatecznie cienkiej niech będzie d' (rys. 2). Jak widać z rysunku, suma światła fluorescencji, wzbudzonej przez wiązkę 2, przedstawiona przez zacienioną część wykresu, będzie wtedy znacznie większa, niż suma światła fluorescencji, wzbudzonej przez wiązkę 1. Ponieważ dla porównania widm fluorescencji zaczerpnienia na kliszy muszą być przybliżenie równe, należało znacznie osłabiać wiązkę o większym współczynniku pochłaniania (wiązkę 2), co pociągało za sobą konieczność znacznego zwiększania czasu naświetlenia (do 30 godzin zamiast $\frac{1}{2}$ godziny przy grubych warstwach). Zarówno utrzymanie niezmiennych warunków ekspozycji w ciągu tego czasu, jak dobranie odpowiedniej dla każdego przypadku grubości warstwy roztworu przedstawiało pewne trudności, zwłaszcza wobec tego, że dla umożliwienia porównywania widm, wzbudzonych promieniowaniem o różnych długościach fali, z wyrugowaniem zniekształcenia

przez reabsorpcję, niezbędnym było, by warstwa roztworu badanego posiadała wszędzie jednakową grubość. Upewniano się co do tego w każdym przypadku w sposób następujący: dobierano tak przez diafragmowanie natężenia wiązek wzbudzających, padających na roztwór, by jasność fluorescencji, wzbudzonej temi wiązkami, była jednakowa. Następnie odwracano warstewkę roztworu o 180° ; jeżeli jasność fluorescencji pozostawała jednakowa (sprawdzano to przez porównanie zaczerwień na kliszach), można było uważać warstwę roztworu z dostatecznym przybliżeniem za płasko-równoległą.

4. Fotoluminescencja eskuliny w roztworach cukrowych.

Cukrowe roztwory eskuliny okazują w temperaturze normalnej, obok charakterystycznej, niebieskiej fluorescencji, bardziej długofalową, zieloną fosforescencję. Wzajemny stosunek tych dwóch zjawisk w roztworach glicerynowych był przedmiotem osobnej pracy¹⁾; co się tyczy roztworów cukrowych, zachodzi tu analogia do zjawisk, obserwowanych w roztworach glicerynowych. Odrębność zjawisk fluorescencji i fosforescencji została w tym przypadku ustalona w sposób definitywny przez Wawilowa i Lewschina²⁾. Nierozstrzygnięte pozostało pytanie, czy dwum niezależnym pasmom emisyjnym odpowiadają również niezależne pasma w absorpcji, czy też istnieje jedno, wspólne pasmo absorpcyjne. Bezpośrednie fotografowanie widm absorpcyjnych nie doprowadziło do rezultatu ze względu na znaczną absorpcję własną cukru, która pokrywała absorpcję eskuliny. Zastosowana w niniejszej pracy metoda pozwoliła stwierdzić, że jakkolwiek każdy zaabsorbowany prążek wzbudza fluorescencję



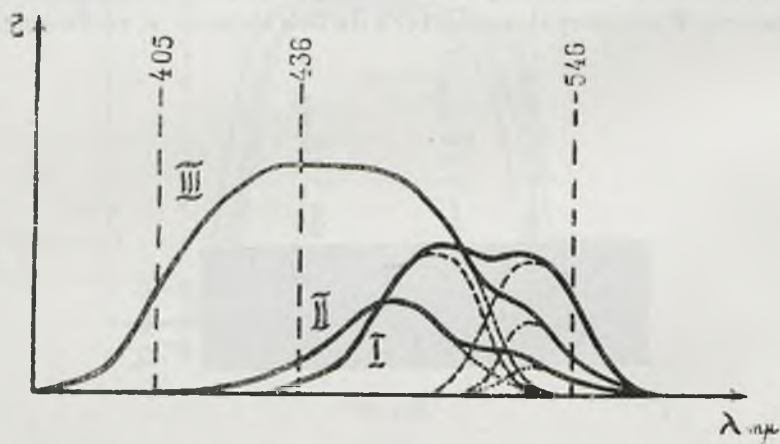
Rys. 4

rynowych był przedmiotem osobnej pracy¹⁾; co się tyczy roztworów cukrowych, zachodzi tu analogia do zjawisk, obserwowanych w roztworach glicerynowych. Odrębność zjawisk fluorescencji i fosforescencji została w tym przypadku ustalona w sposób definitywny przez Wawilowa i Lewschina²⁾. Nierozstrzygnięte pozostało pytanie, czy dwum niezależnym pasmom emisyjnym odpowiadają również niezależne pasma w absorpcji, czy też istnieje jedno, wspólne pasmo absorpcyjne. Bezpośrednie fotografowanie widm absorpcyjnych nie doprowadziło do rezultatu ze względu na znaczną absorpcję własną cukru, która pokrywała absorpcję eskuliny. Zastosowana w niniejszej pracy metoda pozwoliła stwierdzić, że jakkolwiek każdy zaabsorbowany prążek wzbudza fluorescencję

¹⁾ J. Starkiewicz, Sprawozdania i Prace P. T. F., t. III, z. II, 193, 1927.

²⁾ S. J. Wawilow i W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. 35, 929, 1926.

i fosforescencję, to jednak pewne prążki stosunkowo silniej wzbudzają fluorescencję, inne, bardziej długofalowe — fosforescencję. Do wzbudzenia roztworu badanego stosowano światło lampy rtęciowej. Na fotografiach otrzymano szereg widm fotoluminescencji, wzbudzonych odpowiednio prążkami o długościach fali $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, $405 \text{ m}\mu$, $366 \text{ m}\mu$, oraz $313 \text{ m}\mu$. W widmach tych pasma fluorescencji i fosforescencji zachodzą na siebie w takim stopniu, że widmowe wyodrębnienie ich nie było naogół możliwe. Mimo tego nawet subiektywne porównanie widm: wzbudzonego prążkiem $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (rys. 4, a) z widmem, wzbudzonego prążkiem $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (rys. 4, b) lub prążkiem $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (rys. 4, c) prowadzi do wniosku, że, długofalowa część widma, odpowiadająca fosforescencji, jest bardziej rozwinięta przy wzbudzeniu prążkami o większych długościach fali. W sposób wyraźny wskazuje na to rys. 5, przedstawiający krzywe zaczerwienienia widm, wzbudzonych trzema wymienionymi prążkami rtęci

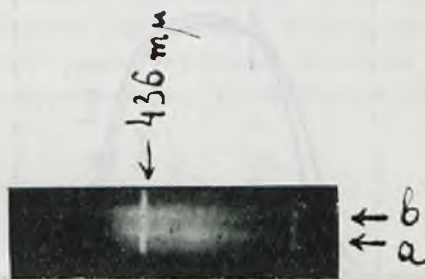


Rys. 5

$\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (I), $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (II) i $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (III). Na krzywych tych widoczne są wklęsłe siodełka, których występowanie pomiędzy pasmem fluorescencji i pasmem fosforescencji świadczy o częściowym wyodrębnieniu tych pasm. Wynik powyższy otrzymano tylko w jednym przypadku dokładnie odwodnionego, ale nieco zabarwionego przez karamelizację roztworu cukrowego eskuliny, w którym natężenie fosforescencji było dostatecznie duże w porównaniu z natężeniem fluorescencji. Każdą z trzech podanych krzywych można uważać za wynik nałożenia się dwóch krzywych, przedstawiających odpowiednio pasmo fluorescencji i pasmo fosforescencji; linje przerywane przedstawiają na wykresie przypuszczalny przebieg tych pasm w dziedzinie, w której nakrywają się obydwie zjawiska. Przy takim rozłożeniu ogólnego widma luminescencji jest pewna

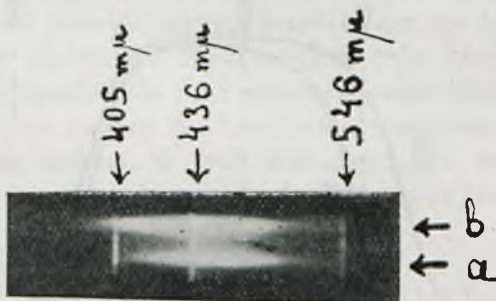
dowolność, nie stanowiąca jednak przeszkody w wyprowadzeniu pewnych wniosków z porównania krzywych rys. 5.

Przedewszystkiem można stwierdzić, że pasmo fosforescencji jest silniej wzbudzone prążkami o fali dłuższej, niż pasmo fluorescencji; wskazuje na to porównanie stosunku ogólnego natężenia fosforescencji i fluorescencji w każdej z podanych krzywych. Najprostszem wytłumaczeniem tego faktu jest, że fosforescencja posiada własne pasmo absorpcyjne



Rys. 6

o maximum przesuniętem nieco ku falom długim w porównaniu do maximum pasma absorpcyjnego fluorescencji. Te pasma nie są zesunięte względem siebie na tyle, aby przez odpowiedni dobór długości fali promieniowania wzbudzającego możliwe było wzbudzenie wyłącznie fluorescencji lub fosforescencji. Jak wykazały bezpośrednie obserwacje subiektywne

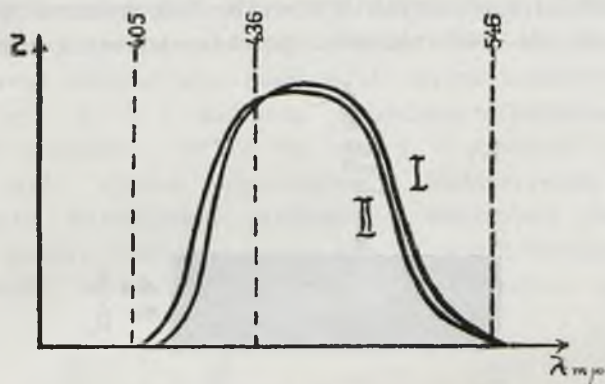


Rys. 7

nawet najbardziej krótkofalowe prążki wzbudzają fosforescencję obok fluorescencji, z drugiej strony próba wzbudzenia samej fosforescencji przy pomocy prążka iskry magnezowej o długości fali $\lambda = 448 \text{ m}\mu$ nie dała wyniku dodatniego. Przytoczone fakty wskazują na to, że obydwie przypuszczalne pasma absorpcyjne rozciągają się w tym samym obszarze, lecz ich maxima są nieco zesunięte względem siebie.

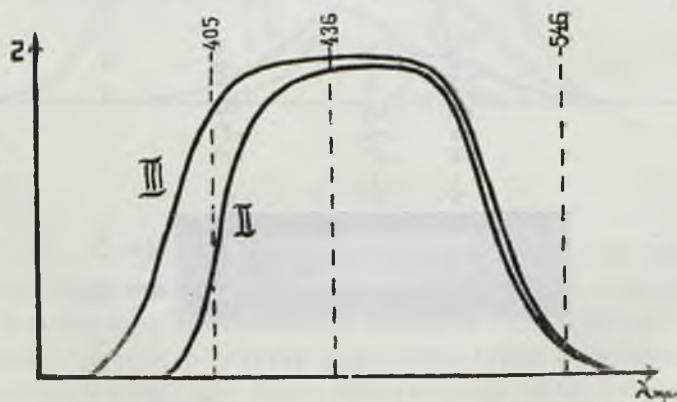
Porównanie krzywych wykresu wykazuje znaczne przedłużenie pas-

ma fluorescencji ku falam krótkim przy wzbudzeniu promieniowaniem bardziej krótkofalowym. Wskazuje na to fotografia, przestawiona na rys. 4. Fotografia ta, jak również fotografia, z której otrzymano krzywe wykresu na rys. 5, wykonana była od strony naświetlonej powierzchni roztworu; ponieważ prążek $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ jest absorbowany w znaczniejszym stopniu,



Rys. 8

niż $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, a prążek $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ bardziej niż $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, nasuwało się przypuszczenie, że wykazane różnice w rozkładach natężeń mogą być wywołane przez zniekształcający wpływ reabsorpcji. Dla wyrugowania tego wpływu wykonano szereg fotografii poprzez roztwór. Te fotografie wy-

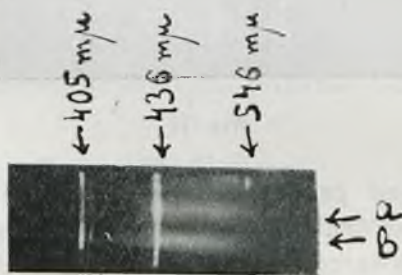


Rys. 9

kazały, że, jakkolwiek różnice w rozkładzie natężeń między poszczególnymi widmami są w tym przypadku znacznie mniejsze (ze względu na wpływ reabsorpcji, idący w kierunku przeciwnym), to jednak idą w tym samym kierunku, co na fotografiach od strony powierzchni naświetlanej. Wskazuje na to rys. 6, przedstawiający fotografię widm fluorescencji

eskuliny, wzbudzonych prążkami $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (a) i $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (b). Analogiczne porównanie można zrobić dla widm, wzbudzonych prążkami $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (a) i $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (b) na rys. 7. Rysunki 8 i 9 przedstawiają wykresy krzywych zaczerpnienia widm fluorescencji, wzbudzonych trzema wymienionymi prążkami rtęci. Krzywa I przedstawia widmo, wzbudzone prążkiem $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, krzywa II — prążkiem $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, krzywa III — prążkiem $\lambda = 366 \text{ m}\mu$. Przebieg trzech powyższych krzywych pozwala stwierdzić, że, jeśli wzbudzać fluorescencję cukrowego roztworu eskuliny promieniowaniem o długości fali zawartej w obszarze pasma fluorescencji, to antistokesowska część pasma występuje znacznie osłabiona.

Nasuwało się przypuszczenie, że wykazane różnice w rozkładzie



Rys 10

natężeń mogą być spowodowane stosunkowo silniejszą pobudzalnością pasma fosforescencji przy wzbudzaniu prążkami bardziej długofalowymi. Zaprzecza możliwości takiego przypuszczenia fakt, że fosforescencja roztworów, użytych w podanych obserwacjach, była bardzo niska wskutek względnie słabego odwodnienia przy przygotowaniu tych roztworów. Fotografje, przedstawione na rys. 6 i 7, wykonano przytem na kliszach nieuczulanych na światło zielone. W tych warunkach nie było możliwe otrzymanie na kliszach nawet śladów widm fosforescencji ¹⁾.

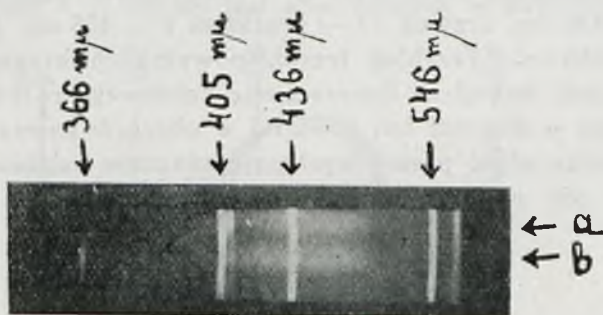
5. Fluorescencja żelatynowych roztworów eskuliny.

Obserwacje nad fluorescencją eskuliny w roztworach żelatynowych doprowadziły do wyników podobnych do rezultatów z roztworami cukrowymi. Różnice w rozkładzie natężeń wystąpiły również i w tym przypadku. Badane roztwory żelatynowe nie okazywały przytem śladów fosforescencji (podobnie, jak W a w i l o w i L e w s c h i n ²⁾) znaleźli dla żelatynowych roztworów fluo-

¹⁾ por. J. Starkiewicz, l. c.

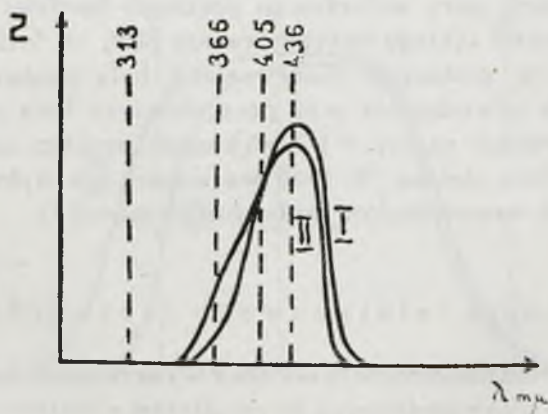
²⁾ S. J. Wawilow i W. L. Lewschin, l. c.

resceiny) co dla wyżej podanych powodów było okolicznością korzystną. Fotografia, przedstawiona na rys. 10, pozwala porównać widma fluorescencji, wzbudzonej prążkami $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (a) i $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (b), fotografia na rys. 11—widma, wzbudzone prążkami $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (a) i $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (b).



Rys. 11

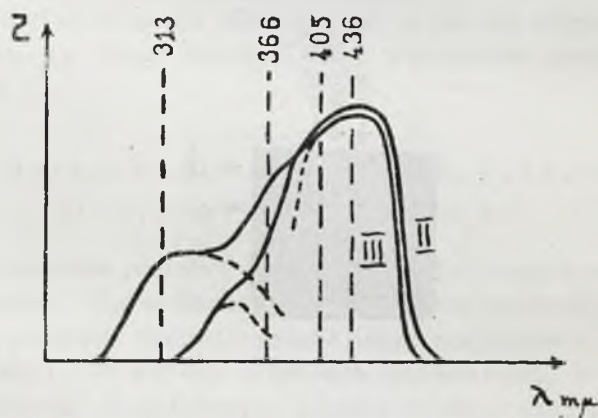
Te fotografie wykonano przy pomocy spektrografu szklanego. Widma wzbudzone bardziej krótkofalowymi prążkami, fotografowano także przy pomocy spektrografu kwarcowego, co pozwalało nie tylko wykazywać różnicę w zasięgu poszczególnych widm, lecz także zdać sprawę z tego, dla których prążków wzbudzających różnice w zasięgu widm od strony fali krótkich już nie występują.



Rys. 12

Wzbudzenie fluorescencji prążkami $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ i $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ dało ten sam wynik, co przy pomocy spektrografu szklanego. Wykresy na rys. 12 i 13 przedstawiają odpowiednio krzywe zaczernienia widm, wbudzonych bardziej krótkofalowymi prążkami: $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ (krzywa I), $\lambda = 366 \text{ m}\mu$

(krzywa *II*) oraz $\lambda = 313 \text{ m}\mu$ (krzywa *III*). Aby porównać te krzywe, wykazujące pozornie wybitne różnice w zasięgu widm od strony fal krótkich (krzywa *III* sięga do około $\lambda = 300 \text{ m}\mu$, to znaczy o około $100 \text{ m}\mu$ dalej w stronę fal krótkich, niż krzywa *I*) należy wyrugować własną luminescencję żelatyny, występującą bardzo słabo przy wzbudzeniu prążkami o długości fali $\lambda > 400 \text{ m}\mu$, lecz ze znacznie większym natężeniem przy wzbudzeniu prążkami bardziej krótkofalowymi. Przebieg krzywych *II* (rys. 12 i 13) oraz *III* (rys. 13) wskazuje wyraźnie na obecność luminescencji, występującej w postaci pasma bardziej krótkofalowego, niż pasmo fluorescencji eskuliny. Pasma luminescencji żelatyny jest zatem odpowiedzialne za pozornie tak znaczne różnice w zasięgu widm fluorescencji żelatynowych roztworów eskuliny od strony fal krótkich przy wzbudzeniu prążkami bardziej krótkofalowymi, niż obszar widma emisyjnego eskuliny. Czy w tych warunkach występują jakiegokolwiek różnice w rozkładzie natężeń, można byłoby orzec, gdyby było możliwe rozłożenie krzywych za-



Rys. 13

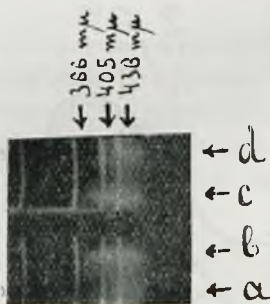
czernienia na pasma składowe fluorescencji eskuliny i żelatyny, jak to z pewną dowolnością zaznaczono na rys. 13. W danym przypadku można jedynie stwierdzić, że wyraźne różnice w rozkładzie natężeń występują, podobnie jak w roztworach cukrowych, dopiero przy wzbudzeniu promieniowaniem o długościach fali, zawartych w obszarze widma emisyjnego; przy wzbudzaniu bardziej krótkofalowymi prążkami ewentualne różnice rozkładu natężeń mogą być tylko bardzo małe. W każdym razie i w tym przypadku stwierdzono osłabienie występowania antistokesowskiej części widma.

Porównanie widm luminescencji własnej żelatyny, wzbudzonych prążkami $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ i $\lambda = 313 \text{ m}\mu$, prowadzi do tego sa-

mego wniosku. Różnice w rozkładzie natężeń są w tym przypadku bardzo znaczne dzięki zastosowaniu cienkich warstwek żelatyny, przez co uniknięto prawie zupełnie wpływu reabsorpcji zarówno przy fotografowaniu fluorescencji poprzez roztwór, jak od strony jego naświetlanej powierzchni; fotografie, wykonane w tych warunkach, nie wykazują widocznych różnic.

6. Fluorescencja eskuliny w roztworach glicerynowych.

Roztwory glicerynowe zajmują, ze względu na swą lepkość przy temperaturze normalnej, miejsce pośrednie między roztworami wodnymi, dla których rozkład natężeń we fluorescencji nie zależy od długości fali promieniowania wzbudzającego, a stałymi roztworami cukrowymi lub żelatynowymi, okazującymi wyraźnie osłabienie fluorescencji antistokesowskiej. Było zatem rzeczą interesującą stwierdzić, czy to osłabienie wystąpi również w roz-



Rys. 14

tworach glicerynowych, nadających się do tego rodzaju obserwacji także i z tego względu, że nie występują w nich żadne zjawiska wtórne, jak fosforescencja w roztworach cukrowych lub luminescencja własna roztworów żelatynowych.

Fotografia na rys. 14 przedstawia widma fluorescencji eskuliny w roztworach glicerynowych; widma *a* i *b* otrzymano przez fotografowanie fluorescencji od strony naświetlanej powierzchni roztworu, widma *c* i *d* — poprzez warstewkę roztworu. Widma *a* i *d* wzbudzone są prążkiem rtęciowym $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, widma *b* i *c* — prążkiem $\lambda = 366 \text{ m}\mu$. Porównanie powyższych widm prowadzi znowu do wniosku, że w omawianym przypadku następuje wyraźne zmniejszenie zasięgu widma od strony fal krótkich przy wzbudzeniu prążkiem $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, przypadającym w obszarze widma emisyjnego. Skrócenie to jest tak znaczne, że nawet przy subiektywnym porównaniu barwy fluorescencji, wzbudzonej wymienionymi prąż-

kami, daje się spostrzec wyraźną różnicę: fluorescencja, wzbudzona prążkiem $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, ma odcień zielonkawy, podczas gdy wzbudzenie prążkiem $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ daje typową dla eskuliny błękitną fluorescencję.

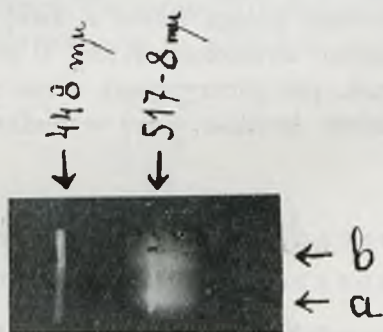
Próba porównania widm, wzbudzonych prążkami $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ i $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, nie dała wyniku dodatniego ze względu na bardzo małą absorpcję prążka $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ w cienkiej z konieczności warstewce roztworu badanego. Natomiast wzbudzano fluorescencję prążkiem $\lambda = 313 \text{ m}\mu$. Widmo fluorescencji, otrzymane w tym przypadku, nie wykazywało dalszego przedłużenia zasięgu ku falom krótkim i rozkład natężeń nie różnił się od rozkładu w widmie, wzbudzonem prążkiem $\lambda = 366 \text{ m}\mu$. Ten fakt, w zestawieniu z podanymi wyżej obserwacjami nad fluorescencją roztworów żelatynowych i cukrowych, pozwala wyprowadzić wniosek ogólny, że zmiany w rozkładzie natężeń widma fluorescencji występują jedynie przy wzbudzaniu prążkami o długościach fali, przypadających w obszarze widma emisyjnego. Zjawisko polega zatem w swej istocie na utrudnieniu występowania fluorescencji antistokesowskiej (i to nawet w stosunkowo mało lepkich roztworach, jak glicerynowe), a nie na stopniowym rozciąganiu się widm ku falom krótkim, przy wzbudzaniu prążkami bardziej krótkofalowymi.

7. Fluorescencja cukrowych roztworów fluoresceiny i rodaminy.

W sposób zupełnie podobny badano rozkład natężeń w widmie fluorescencji fluoresceiny. Do wzbudzania fluorescencji używano w tym przypadku dwóch prążków promieniowania iskry magnezowej o długościach fali $\lambda = 517.8 \text{ m}\mu$ i $\lambda = 448 \text{ m}\mu$, z których pierwszy leży w obszarze widma fluorescencji na długofalowym krańcu widma absorpcyjnego i jest słabo pochłaniany, drugi natomiast jest wydatnie pochłaniany. Wiązka o długości fali $\lambda = 448 \text{ m}\mu$ musiała być przeto osłabiona w bardzo znacznym stopniu przy fotografiach poprzez cienką warstewkę roztworu, jeżeli zależało na dobraniu na kliszy jednakowych zaczernień wzbudzanych widm. Wskutek tego naświetlenia trwały do 50 godzin przy szczelinie spektrografu 0,2 mm. Rys. 15 przedstawia fotografię porównawczą widm fluorescencji fluoresceiny, wzbudzonych wymienionymi prążkami iskry magnezowej $\lambda = 518 \text{ m}\mu$ (a) i $\lambda = 448 \text{ m}\mu$ (b). Na rys. 16 podane są odpowiednie krzywe zaczernienia. Widmo, wzbudzone prążkiem $\lambda = 448 \text{ m}\mu$, ma zaczernienie mniejsze i mimo tego sięga od strony fal krótkich dalej niż widmo, wzbudzone prążkiem $\lambda = 518 \text{ m}\mu$ w którym antistokesowska część fluorescencji jest znacznie osłabiona. To samo zjawisko okazują cukrowe roztwory rodaminy przy wzbudzaniu prążkami $\lambda = 577.9 \text{ m}\mu$ i $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ promieniowania lampy rtęciowej.

8. Zestawienie i dyskusja wyników.

Na zasadzie przytoczonych danych można uważać za fakt stwierdzony, że w przeciwstawieniu do roztworów o małej lepkości (np. wodnych, alkoholowych), w których ma miejsce całkowita niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali promieniowania wzbudzającego, w roztworach o dużej lepkości (t. zw. stałych, nawet w glicerynowych), rozkład natężeń w widmie fluorescencji zależy od długości fali wzbudzającej w tym znaczeniu, że występowanie fluorescencji antistokesowskiej jest znacznie utrudnione. Natomiast przy wzbudzaniu prążkami krótkofalowymi, ta sama część pasma fluorescencji, nie będąc w tych warunkach fluorescencją antistokesowską, występuje normalnie. Z powyższego wynika, że:

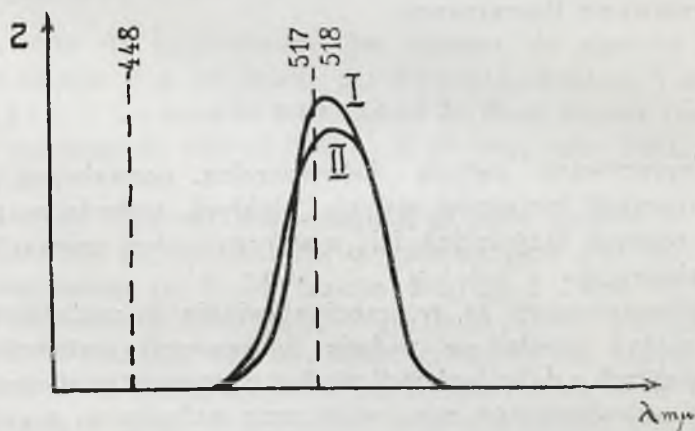


Rys. 15

1-o Za fluorescencję antistokesowską zdają się być odpowiedzialne zderzenia międzycząsteczkowe. Wskazuje na to osłabienie występowania tej części widma fluorescencji w roztworach o dużej lepkości. Nieprawdopodobnym jest, by w emisji pozostałej, zgodnej z prawem Stokesa części fluorescencji, zderzenia nie grały również pewnej roli; przemawia za tem wiele faktów, podanych we wstępie. Z tego punktu widzenia niezależność rozkładu natężeń w roztworach o małej lepkości można przypisać zderzeniom, występującym w tych warunkach w liczbie dostatecznej dla wyrównania różnic w tym rozkładzie energii między poszczególne długości fali przy wzbudzeniach promieniowaniem jednobarwnym. Ustalałby się przytem rozkład przypadkowy, zależny od warunków zewnętrznych, np. rodzaju roztworu, temperatury i t. p. Można by zatem spodziewać się wzmocnienia części antistokesowskiej przez podniesienie temperatury co usiłował wykazać Wood¹⁾.

¹⁾ R. W. Wood, l. c.

2-o Niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji przy wzbudzaniu prążkami krótkofalowymi, nieprzypadającymi w obszarze widma emisyjnego, obserwowana we wszystkich przypadkach nawet najbardziej lepkich roztworów, oraz występowanie w tych warunkach tej części fluorescencji, która przy wzbudzaniu prążkami bardziej długofalowymi, jako antistokesowska traci znacznie na natężeniu, wskazuje na to, że, poza mechanizmem zderzeniowym, możliwy jest jeszcze inny mechanizm odpowiedzialny za niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali promieniowania wzbudającego. Przytoczone fakty można bowiem wytłumaczyć w ten sposób, że jeszcze przed aktem emisji odbywa się statystyczny rozdział pochłoniętej energii między długości fali, obserwowane w widmie emisyjnym; dzieje się to wewnątrz skomplikowanej cząsteczki badanych substancji organicznych. Zgodnie zatem



Rys. 16

z podanymi wyżej obserwacjami rozkład natężeń w widmie fluorescencji powinien być niezależny od długości fali wzbudającej, o ile tylko warunki zewnątrz-cząsteczkowe, jak lepkość lub temperatura, umożliwiają takie współdziałanie cząsteczek, przy którym zachodzi ten statystyczny rozkład energii między fale emitowane. Jedynie przy wzbudzeniu kwantami zbyt małymi, odpowiadającymi długościom fali, zawartym w obszarze widma emisyjnego, nie występuje fluorescencja antistokesowska, gdyż taki wewnętrzny mechanizm przejściowy nie może doprowadzać do wyższych stanów wzbudzenia bez udziału zderzeń.

Pringsheim¹⁾ rozważa możliwość wytłumaczenia niezależności rozkładu natężeń w widmie fluorescencji pary benzolu zarówno przez mechanizm zderzeniowy, jak bez udziału zderzeń. Praca Pringsheima

¹⁾ Por. Handbuch der Physik, t. XXIII, rozdz. V, str. 528.

i Reimanna¹⁾, wykazująca wybitne zmiany w rozkładzie natężeń energii między różne długości fali w widmie fluorescencji pary benzolu przy przejściu do niskich ciśnień, zdaje się raczej wskazywać na zderzeniowy charakter niezależności rozkładu natężeń. Jednakowoż prążki fluorescencji pary benzolu przy możliwie najniższych ciśnieniach nie dały się również związać w sposób przejrzysty z częstością promieniowania wzbudzającego. Nie jest zatem wyłączone, że i tu w rzeczywistości mają miejsce obydwa możliwe mechanizmy powstawania widma fluorescencji. Jest to tembardziej możliwe w cząsteczkach eskuliny lub fluoresceiny, o wiele bardziej złożonych od cząsteczek benzolu. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają możliwość takiego przypuszczenia, jeżeli chodzi o ciała ciekłe i stałe, co zdaje się wskazywać na to, że występujące w tych ciałach współdziałanie cząsteczek ma duże znaczenie w mechanizmie powstawania fluorescencji.

9. Streszczenie.

1) Wypracowano metodę doświadczalną, pozwalającą porównać widma fluorescencji roztworów stałych i ciekłych, wzbudzone promieniowaniem o różnych długościach fali, z wyrugowaniem zniekształcającego wpływu reabsorpcji.

2) Zaobserwowano, że, w przeciwstawieniu do roztworów o małej lepkości, rozkład natężeń w widmie fluorescencji roztworów stałych (względnie ciekłych o dużej lepkości) nie jest niezależny od długości fali promieniowania wzbudzającego; mianowicie przy wzbudzaniu prążkami możliwie najbardziej długofalowymi, występowanie części antistokesowskiej widma jest znacznie utrudnione.

3) Z opisanych obserwacji wyprowadzono wnioski teoretyczne, wskazujące, że obok zderzeniowego mechanizmu powstawania widma fluorescencji możliwy jest inny mechanizm, uwarunkowany przez współdziałanie cząsteczek, wchodzących w skład roztworu, odpowiedzialny za niezależność rozkładu natężeń w widmie.

Składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskiemu za cenne kierownictwo i życzliwość, okazywaną mi w ciągu pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 12 kwietnia 1929.

¹⁾ P. Pringsheim i A. Reimann, ZS. f. Phys. 29, 115, 1924.

S. Mrozowski.

O luminescencji pary rtęci, wzbudzonej promieniami Röntgena.

Sur la luminescence de la vapeur de mercure excitée par les rayons X.

Sommaire.

Le spectre de luminescence des vapeurs de mercure excitée au moyen des rayons X a été étudié par Piwnikiewicz¹⁾ et par Van der Linden²⁾. Ce spectre se compose de deux bandes (maxima d'intensité au voisinage de 4850 et 3300 Å) et de cinq raies 5461, 4368, 4047, 3660 et 3130 Å.

On pouvait supposer que l'absence de raies au-delà de 3130 Å est due à l'absorption du rayonnement de luminescence par les vapeurs de mercure elles-mêmes (v. S. Mrozowski, *ZS. f. Phys.* 50, 657, 1928). C'est pour répondre à cette question que nous avons entrepris des recherches en n'employant que de faibles pressions des vapeurs étudiées.

On excitait la luminescence au moyen des rayons K du cuivre fournis par un tube à aflux fonctionnant sous une tension constante de 80 kilovolts avec un courant de 20 milliampères. Les spectres de luminescence étaient photographiés à l'aide d'un petit spectrographe à optique en quartz.

Les clichés obtenus montrent plusieurs raies nouvelles à côté de celles qu'ont observées antérieurement les auteurs cités ci-dessus (v. le tableau p. 96). La raie 2537 Å est accompagnée de la bande 2540 Å; vu le faible noircissement des photographies, nous ne sommes pas sûrs, si la valeur 2345 Å correspond à une raie ou à une bande. Les raies munies de points d'interrogation sont très faibles et n'ont pu être observées qu'avant le fixage des clichés. Il est à remarquer que les niveaux de départ de toutes les raies sont de basse fréquence.

Le rapport des intensités des raies à celles des bandes ne semble pas varier avec l'intensité du rayonnement exciteur. Une petite quan-

¹⁾ Rozpr. Ak. Um., Kraków, (A) 14, 61, 1914 (en polonais).

²⁾ *ZS. f. Phys.* 10, 38, 1922.

lité d'hydrogène introduit dans les vapeurs affaiblit fortement la luminescence à bandes, sans toutefois exercer une influence sur l'intensité des raies. On voit que le spectre étudié a un caractère tout différent du spectre de fluorescence et ressemble plutôt à celui de la luminescence excitée par des électrons de faible vitesse. La luminescence étudiée serait donc due aux photoélectrons lents plutôt qu'aux rayons X eux-mêmes.

Nous tenons à exprimer au Prof. S. Pieńkowski nos remerciements sincères pour la bienveillance qu'il a montrée au cours de notre travail.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 avril 1929.

Widmo luminescencji röntgenowskiej pary rtęci zostało zbadane w obszarze widzialnym i nadfioletowym najpierw przez Piwnikiewicza¹⁾, a następnie przez Van der Lingena²⁾. Piwnikiewicz spostrzegł dwa ciągle pasma, jedno widzialne, drugie nadfioletowe; oba te pasma występują we fluorescencji pary rtęci, wzbudzonej promieniowaniem pozafioletowym. Van der Lingen zauważył na tle tychże pasm (o maksimum przy 4850 i 3300 Å) pięć prążków 5500, 4350, 4050, 3660 i 3140 Å, które są zapewne prążkami łukowymi o oznaczeniach: $2^3S - 2^3P_2$, $2^3S - 2^3P_1$, $2^3S - 2^3P_0$, $3^3D - 2^3P_2$, $2_3D - 2^3P_1$. Widmo luminescencji urywa się około 3100 Å; mimo licznych prób, Van der Lingenowi nie udało się wykryć innych prążków lub pasm, leżących dalej ku stronie krótkofalowej. Na tych faktach wspomniany autor oparł swe twierdzenie, że niema żadnego podobieństwa między widmami luminescencji röntgenowskiej i fluorescencji (w której znane były wówczas w obszarze długofalowym tylko pasma). Fakt ten wcaleby nie był dziwny (wzbudzenie promieniowaniem röntgenowskim jest przecież o wiele głębiej do wnętrza atomu sięgającym procesem, muszą więc być wzbudzone i wyższe poziomy energetyczne atomów i cząsteczek), gdyby niewystępowanie prążka rezonansowego oraz prążka 2967 Å, wychodzącego z wzbudzonego zapewne poziomu 3^3D_1 , nie nasuwały pewnych wątpliwości co do słuszności ograniczenia widma luminescencji ze strony krótkofalowej.

Ponieważ współczynnik absorpcji promieni Röntgena w parze rtęci jest bardzo mały, musiał zapewne Van der Lingen, w celu otrzymania luminescencji o dostatecznym natężeniu, stosować parę o dość dużej

¹⁾ Rozpr. Ak. Um. Krak. *IAA*, 61, 1914.

²⁾ *ZS. f. Phys.* 10, 38, 1922.

gęstości. W parze rtęci zaś występuje absorpcja pasmowa, która w przypadku dużych gęstości rozciąga się poprzez cały nadfiolet, sięgając ku falom długim aż do 3200 Å. Wobec tego bardzo prawdopodobnym się zdawało, że brak prążka rezonansowego i innych tłumaczył się u Van der Lingena zjawiskiem reabsorpcji promieniowania istotnie wzbudzonego przed jego wyjściem z naczynia, w którym była badana luminescencja. Że absorpcja może odgrywać dużą rolę, zostało wykazane przez autora niniejszego artykułu na przykładzie zmian pozornych budowy pasm fluorescencji pary rtęci¹⁾.

Zagadnienie tu poruszone z tego względu zasługuje na uwagę, że niedawno Wood i Voss²⁾ spostrzegli występowanie wszystkich główniejszych prążków łukowych we fluorescencji wzbudzonej, iskrą aluminową o wielkiem natężeniu. Jeśli się widmo fluorescencji, przez tych badaczy otrzymane, porówna z widmem luminescencyjnym Van den Lingena, to spostrzega się zupełne podobieństwo aż do miejsca, w którym widmo luminescencji się urywa. Nasuwa się więc pytanie, czy, jeżeli istnieje bardziej krótkofalowa część widma luminescencji, jest ona również podobna do widma fluorescencji, czy też nie. Celem doświadczeń autora było znalezienie odpowiedzi na te pytania, co jednocześnie pozwoli na wyciągnięcie pewnych wniosków co do mechanizmu wzbudzenia luminescencji.

Naczyńko kwarcowe starannie odpompowane³⁾, zawierające kilka kropeł ciekłej rtęci, zostało umieszczone w piecu elektrycznym i ogrzane do 240° C. Źródłem promieni röntgenowskich była metalowa rura jonowa typu Siegbahna o miedzianej antykatodzie; pracowano przy 20 miliamperach natężenia prądu w lampie i stałym napięciu 80 kilowoltów.

Widmo luminescencji fotografowane było zapomocą małego spektrografu kwarcowego Leissa, ustawionego pod kątem prostym względem osi wiązki promieni röntgenowskich, wzbudzających luminescencję. W danych warunkach doświadczalnych luminescencja była dosyć słaba, ponieważ jednak chodziło o możliwe zmniejszenie wpływu reabsorpcji, więc nie można było zwiększyć gęstości pary, jedynie zaś wybrać czasy naświetlania dostatecznie długie (8 godzin). Jedna z fotografii w taki sposób otrzymanego widma przedstawiona jest na rys. 1; widać na niej wyraźnie prążek rezonansowy wraz z towarzyszącym mu pasemkiem 2540 Å. Stosunek natężeń pasm 3300 i 4850 Å jest taki sam, jak we fluorescencji

¹⁾ ZS. f. Phys. 50, 657, 1928.

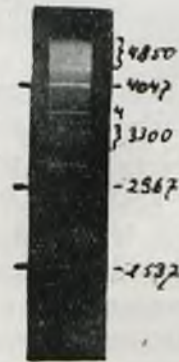
²⁾ Proc. Roy. Soc. 119, 698, 1928.

³⁾ Landau i Piwnikiewicz (patrz odsyłacz 3, str. 97), a także Piwnikiewicz sam (patrz odsyłacz 1, str. 94), wykazali, że małe domieszki gazów obcych mogą znacznie osłabić natężenie omawianej luminescencji.

przy tej samej temperaturze i gęstości pary¹⁾. Długości fal zaobserwowanych prążków są zebrane w poniższej tabelicy wraz z ich oznaczeniem. Trzy prążki, zaopatrzone znakami zapytania, widoczne były słabo na kliszy przed jej utrwaleniem; po utrwaleniu znikły zupełnie i nie dają się dostrzec. Czy zaczernienie kliszy w miejscu, odpowiadającym λ 2345 Å, zawdzięczać należy pasmu rtęci, czy nałożeniu się tegoż pasma i prążka o tej samej długości fali, na to odpowiedzieć nie można ze względu na zbyt słabe zaczernienie kliszy oraz zbyt wielką szerokość szczeliny spektrografu.

T A B L I C A

4358	$2^3S - 2^3P_1$
4047	$2^3S - 2^3P_0$
3660	$3D - 2^3P_2$
3340?	$3S - 2^3P_2$
3130	$3D - 2^3P_1$
3025	$4D - 2^3P_2$
2967	$3D - 2^3P_0$
2802?	$5D - 2^3P_2$
2655?	$4D - 2^3P_1$
2537	$2^3P_1 - 1^1S_0$
2482	$5D - 2^3P_1$
2345	$5S - 2^3P_0$



Rys. 1

Jak widać z tablicy, wszystkie prążki, występujące w badanej luminescencji, są wypromieniowywane przez atomy, znajdujące się we względnie niskich stanach energetycznych. Przy wyższych gęstościach pary rtęci (obserwacje przeprowadzono do 450° C) prążki zostają osłabione w stosunku do widma pasmowego ciągłego, nie znikają jednak zupełnie, jak to twierdzi Van der Lingen (wyluczając oczywiście krótkofalo-

¹⁾ W pracy, która w najbliższym czasie się ukaże, zostanie wykazane, że pasma te są ze sobą w ścisłym związku. Stosunek natężeń ich we fluorescencji jest prawie niezależny od rodzaju wzbudzenia, jest natomiast funkcją temperatury i gęstości pary.

we, znikające zapewne przez reabsorpcję). Pomimo że w obszarze 2350—2100 Å przy niższych gęstościach reabsorpcja była bardzo słaba, to jednak nie udało się zauważyć nawet śladów pasma, które tamże występuje we fluorescencji z dużym natężeniem. Niewystępowanie tego pasma oraz równoległość w zmianach natężenia luminescencji prążkowej i pasmowej przy zmianach natężenia promieniowania wzbudzającego¹⁾ wskazują na to, iż widmo luminescencji, wzbudzonej przez promienie Röntgena, jest różne od widma fluorescencji, wzbudzonej optycznie, że raczej istnieje pewne podobieństwo między niemi a widmem łuku ręciovego.

Ponieważ widmo łuku powstaje przez liczne zderzenia powolnych elektronów z atomami pary rtęci o dosyć dużej gęstości, więc można wyrazić przypuszczenie, że widmo luminescencji wzbudzone zostaje bezpośrednio nie przez promieniowanie röntgenowskie, lecz przez względnie powolne fotoelektrony, wyrzucane z atomów pary przez wyżej wspomniane promieniowanie²⁾. Przypuszczenie to, zgodne z poglądem Landaua i Piwnikiewicza³⁾, pozwala w dosyć prosty sposób wyjaśnić niewystępowanie w widmie luminescencji pasm, znajdujących się w dziedzinie fal krótszych od λ 2540 Å. A mianowicie: elektron, poruszający się w parze, oddaje przeważnie swą energję atomom, ponieważ względne stężenie cząsteczek w parze jest bardzo małe. Taki stan rzeczy będzie trwać tak długo, aż energja elektronu nie spadnie poniżej 4,9 volt (ściśle rzecz biorąc poniżej 4,7 volt), wówczas bowiem elektron może jedynie sprężyć odbijając się od atomów i będzie tak długo wędrować w parze, aż napotka cząsteczkę, z którą zderzy się niesprężyć, wzbudzając ją do emisji pasm 3300 lub 4850 Å⁴⁾. Na to zjawisko nakładać się jeszcze może autofluorescencja, powstająca przez reabsorpcję prążka rezonansowego oraz wzbudzenie cząsteczki przy zderzeniu z atomem metatrwałym 2^3P_0 ⁵⁾.

1) Wood i Voss (l. c.) wykazali, że natężenie fluorescencji prążkowej jest proporcjonalne do kwadratu, pasmowej zaś do pierwszej potęgi natężenia promieniowania wzbudzającego.

2) Możliwe, iż są to elektrony Comptonowskie. P. A. Soltan zwrócił uwagę na to, że jednak możliwym jest bezpośrednie wzbudzenie niższych stanów atomów rtęci przez promienie Röntgena. Bowiem wedle Davisa i Mitchella, którzy zauważyli subtelną budowę rozproszonego promieniowania röntgenowskiego (Phys. Rev. 32, 331, 1928), foton, ulegający rozproszeniu przez atom, może część swej energii oddać na rzecz powierzchniowego wzbudzenia tegoż atomu.

3) Phys. Zeitschr. 14, 381, 1913; Piwnikiewicz (l. c.) przytoczył kilka obserwacji, które zdają się ten pogląd potwierdzać.

4) Grotrian (ZS. f. Phys. 5, 148, 1921) wykazał, że emisja pasmowa może być bezpośrednio wzbudzona przez zderzenie z cząsteczką. Ponieważ fluorescencję pasmową można wzbudzić zapomocą prążka 3125 Å (Lord Rayleigh, Nature 122, 242, 1928), więc można przypuszczać, że i przy wzbudzeniu elektronem wystarczy energia 4 Volt.

5) W pracy cytowanej w odnośniku 1 str. 95 przypadek ten został szerzej rozpatrzony.

Z punktu widzenia wyżej przytoczonego poglądu należałoby się spodziewać, że małe domieszki gazów obcych nie powinny osłabiać luminescencji prążkowej, natomiast mogą niszcząco wpływać na emisję pasmową, ponieważ nośniki widma prążkowego mają czas życia bardzo krótki, nośniki zaś widma pasmowego względnie bardzo długi. W celu sprawdzenia tego przypuszczenia naczynko kwarcowe ogrzewano zapomocą płomienia tleno-gazowego dość silnie tak długo, póki się nie okazało, że fluorescencja, wzbudzona iskrą cynkową, została znacznie osłabiona. Fotografia widma luminescencji z tak przyrządzonym naczynkiem przekonywa, że istotnie w widmie tem oba długofalowe pasma zostały, w stosunku do natężeń prążków, osłabione.

Na zakończenie pragnę wyrazić wdzięczność P. prof. dr. S. Pieńkowskiemu za zainteresowanie, z jakim do pracy niniejszej się odnosił, i za wskazówki, których mi udzielał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 20 kwietnia 1929.

SPRAWOZDANIE

z działalności Polskiego Towarzystwa Fizycznego za czas od 30 września 1924 do 1 października 1928 ¹⁾.

I. WALNE ZGROMADZENIA.

W okresie 30.IX. 1924—1.X.1928 odbyły się następujące walne zgromadzenie Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

A. We Lwowie d. 26.IX.1926. Na zebraniu tem udzielono absolutorjum ustępującemu Zarządowi Głównemu Towarzystwa, przyczem wybrano nowy Zarząd na dalszy okres 3-letni, pozostawiając prezesurę i wiceprezesurę w rękach profesorów S. Pieńkowskiego i W. Natanson; na pozostałych członków Zarządu Głównego wybrano pp.: Prof. Cz. Białobrzeskiego, Prof. W. Pogorzelskiego, A. Sołtana i dr. W. Wenera.

B. W Wilnie d. 28.IX.1928. Na zebraniu tem przedłużono pełnomocnictwa Zarządu Głównego do następnego Walnego Zgromadzenia, które się ma odbyć w tym samym terminie co V-ty Zjazd Fizyków Polskich (w Poznaniu w r. 1930). Pozatem zebranie wyłoniło Komisję Polskiego Słownictwa Fizycznego, złożoną z trzech członków, wybieranych na okres 3-letni z prawem kooptacji. Do Komisji tej weszli Prof. M. Jęzewski, Prof. T. Malarski i Dr. S. Szczeniowski. Terminy fizyczne, zatwierdzone przez Walne Zgromadzenia, będą ogłaszane w „Sprawozdaniach i Pracach Polskiego Towarzystwa Fizycznego”.

Na obu powyższych Walnych Zgromadzeniach nie wybierano Komisji Rewizyjnej, wobec czego pozostaje ona w niezmienionym składzie: p. Z. Dobrowolska, Prof. W. Świętosławski, Prof. L. Wertenstein.

¹⁾ Sprawozdania za ubiegłe okresy mieszczą się w „Sprawozdaniach i Pracach Polskiego Towarzystwa Fizycznego” Tom I, str. 5, tom II, zes. III, str. 42, tom II, zes. IV, str. 52.

II. ZJAZDY FIZYKÓW POLSKICH.

A. *III-ci Zjazd Fizyków Polskich, we Lwowie, 26—29.IX.1926.*

Zjazd obradował w dwóch sekcjach: Ogólnej i Pedagogicznej; obrady Zjazdu poprzedzone były odczytem Prof. Z. Klemensiewicza „O podstawowych zagadnieniach statystyki fizycznej”.

Na Sekcji Ogólnej, wygłoszono referaty następujące:

1. S. Pieńkowski (Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego). — O czasie zaniku fluorescencji dystylującej pary rtęci.
2. M. Asterblumówna (Z. F. D. U. W.). — O czasie zaniku świecenia w parach rtęci.
3. H. Niewodniczański (Zakład Fizyczny Uniwersytetu Wileńskiego). — O fluorescencji pary rtęci.
4. S. Szczeniowski (Z. F. D. U. W.). — Wydajność energii we fluorescencji.
5. A. Jabłoński (Z. F. D. U. W.). — O rozkładzie natężeń w widmie fluorescencji.
6. W. Bernhardt (Z. F. D. U. W.). — O warunkach występowania świecenia opóźnionego w powietrzu.
7. M. Pietruszyńska (Z. F. D. U. W.). — Z badań nad świeceniem opóźnionem w powietrzu.
8. M. Huber (Politechnika Lwowska). — Sprawozdanie ze Zjazdu Mechaniki Stosowanej w Zürichu.
9. Cz. Białobrzeski (Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego). — O przenikaniu fal w materję.
10. L. Infeld. — O t. zw. ciele sztywnem i zasadniczych przyrządach mierniczych w fizyce klasycznej i w teorii względności.
11. L. Wertenstein (Pracownia Radjologiczna Towarzystwa Naukowego Warszawskiego). — Przyczynek do teorii pompy dyfuzyjnej.
12. T. Gutkowski. — Szklą wyrównawcze praktycznie stygmatyczne.
13. W. Kessel (Z. F. D. U. W.). — Usuwanie zmatowień na powierzchni kwarcu.
14. A. Sołtan i S. Szczeniowski (Z. F. D. U. W.). — Charakterystyki czułości klisz marki Alfa.
15. V. Henri (Zürich). — O widmach absorpcyjnych niektórych ciał organicznych.
16. Cz. Reczyński i M. Dziedzicki (Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej). — O widmach rtęci.
17. M. Dziedzicki (Z. F. P. L.). — O powstawaniu i widmie wodorku rtęci.

18. A. Sołtan (Z. F. D. U. W.). — Warunki tworzenia się nośników pasm wodorowortęciowych.
19. M. Pawłow (Z. F. P. L.). — O reakcji chemicznej przy rozładowaniu elektrycznym w gazach.
20. K. Masłowski i H. Regulski (Z. F. P. L.). — O reakcji chemicznej w łuku cynkowym.
21. W. Kapuściński (Z. F. D. U. W.). — Fluorescencja par kadmu.
22. W. Ehrenfeucht (Z. F. D. U. W.). — O fluorescencji i świeceniu rezonansowym par selenu.
23. J. Pogorzelska (Z. F. D. U. W.). — O świeceniu rezonansowym par telluru.
24. I. Bobrowna (Z. F. D. U. W.). — Analiza roentgenowska zmian, zachodzących w emulsjach fotograficznych.
25. M. Jeżewski (Akademja Górnicza, Kraków). — O anizotropii elektrycznej cieczy krystalicznych.
26. A. Piekara (Z. F. D. U. W.). — Z badań nad stałą dielektryczną emulsyj.
27. W. Werner (Laboratorium Kryogeniczne w Lejdzie). — Pomiar stałej dielektrycznej w temperaturach niskich.
28. K. Zakrzewski (Zakład Fizyczny Uniwersytetu Krakowskiego). — O pracach Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Jagiellońskiego.
29. H. Mierzejewski (Politechnika Warszawska). — O przebiegu odkształceń trwałych w metalach plastycznych.
30. T. Malarski (Politechnika Lwowska). — Z badań nad elektryzowaniem się rozpylonej wody czystej i zaprawionej elektrolitami.
31. K. Gostkowski (Zakład Fizyczny Uniwersytetu Lwowskiego). — Badania nad spadkiem napięcia w elektrolitach.
32. A. Weryha (Z. F. D. U. W.). — Budowa amalgamatów złota, srebra i miedzi.
33. A. B. Dobrowolski i J. Wąsik. — Zagadnienie ruchu powietrza i wody po nierównościach gruntu.
34. E. Stenz. — O pomiarach promieniowania słonecznego na Oceanie Atlantyckim.
35. W. Smorsarski (Uniwersytet Poznański). — O pomiarach elektryczności atmosferycznej w Poznaniu.
36. J. Żółciński. — Wpływ światła słonecznego na próchnicę.
37. J. Żółciński. — Nowe fizykochemiczne dane dla teorii płowienia na świetle barwników organicznych.
38. A. Denizot (Uniwersytet Poznański). — O pewnym ogólnym związku pomiędzy ciepłem właściwym pierwiastków a temperaturą.
39. W. Gorzechowski (Z. F. P. L.). — O dysocjacji azotu.

Na Sekcji Pedagogicznej wygłoszono referaty następujące:

1. E. Tenczyn. — Uwagi o obowiązującym w naszych gimnazjach programie nauki fizyki i o konieczności zmian.

2. L. Infeld. — O wpływie nowych teorii fizyki na nauczanie w szkole średniej.

3. T. Gutkowski. — Błędy często popełniane w wykładzie teorii instrumentów optycznych w szkołach średnich.

4. W. Kwapiński. — Uchwały I-go Zjazdu Nauczycieli fizyki i chemii Okręgu Białostockiego.

B. IV-ty Zjazd Fizyków Polskich w Wilnie, 29.IX-1.X 1298.

Zjazd odbył trzy posiedzenia plenarne; pozatem obradowały dwie sekcje: Ogólna i Pedagogiczna. Na posiedzeniach plenarnych, które odbyły się w dniach 28.IX, 30.IX i 1.X.28, Prof. J. Weysenhoff wygłosił odczyt „O nowych teoriach kwantowych” oraz zreferował pracę prof. W. Natanson „Myśli przewodnie nowoczesnej mechaniki undulacyjnej”. Na ostatnim posiedzeniu plenarnem ustalono szereg tez, tyjących nauczania fizyki w szkołach średnich i przedyskutowanych uprzednio na posiedzeniach Sekcji Pedagogicznej. Pozatem odczytano sprawozdanie z prac Zjazdu, z którego to sprawozdania wynika, iż uczestników Zjazdu było 172, zreferowano prac 51, w tem

doświadczalnych z dziedziny optyki	21
doświadczalnych z dziedziny stałej dielektrycznej	6
doświadczalnych z dziedziny promieni X	6
doświadczalnych z dziedziny elektroniki	7
teoretycznych	3
różnych	8

Na Sekcji Ogólnej wygłoszono referaty następujące:

1. Mechanizm łuku rtęciowego.—Cz. Reczyński, M. Dziedzicki i J. Kawa (Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej) — Badania zjawisk, zachodzących w łuku rtęciowym, wykonane przez M. Dziedzickiego metodą analizy widmowej i przez J. Kawę metodą kalorymetryczną, umożliwiając dokładniejsze wytłumaczenie mechanizmu łuku rtęciowego. Plamka katodowa jest źródłem elektronów. Spadek katodowy, wynoszący około 10 woltów, nadaje elektronom prędkość, wystarczającą do zjonizowania pary rtęci. Powstające nad katodą jony dodatnie i elektrony tworzą warstwę podwójną, zwróconą dodatnim łukiem ku katodzie. W ten sposób powstaje pole elektryczne dodatnie w pobliżu katody (spadek katodowy), ujemne zaś w ciemni Faradaya. Ciemnię Faradaya wypełnia

chmura elektronów, rozprzestrzeniająca się przez dyfuzję. Na początku zorzy dodatniej tworzy się druga warstwa podwójna, powodująca, również jak i poprzednia, pole elektryczne dodatnie od strony katody, a ujemne od strony anody. Przy wprowadzeniu azotu lub wodoru do łuku rtęciowego zachodzi reakcja chemiczna w początku zorzy dodatniej w polu dodatnim, a nie zachodzi w polu ujemnym, hamującym elektrycy; dlatego prędkość reakcji chemicznej nie zależy od długości zorzy.

2. Pomiary kalorymetryczne i elektryczne w łuku rtęciowym.—J. Kawa (Z. F. P. L.) — W lampie rtęciowej z ruchomą katodą, anodą było cylindryczne naczynie żelazne. Mierzono ilość energii, wydzielonej na całym łuku, jak również i na anodzie. Parametrami zmiennymi były długość łuku, natężenie prądu i prężność pary rtęci. Wydrążona anoda, napełniona wodą, służyła za kalorymetr. Przy małych odległościach elektrod (0—4 cm) energia całkowita jest stała dla danego natężenia prądu; z chwilą pojawienia się zorzy, nagle poczyna rosnać i osiąga swe maximum przy długościach 5—7 cm. Przy dalszem powiększaniu długości łuku, energia całkowita maleje, a w niektórych warunkach osiąga drugie maximum. Energia, wydzielona na anodzie przy długościach łuku 0—4 cm., gdzie zorzy jeszcze brak, nie zależy od długości łuku, natężenia prądu (4—25A), jak również i chłodzenia i stanowi $\frac{2}{3}$ energii całkowitej. Zmniejszenie się energii całkowitej i ciepła anodowego przy powiększeniu długości łuku można wytłumaczyć powstawaniem naboju objętościowych, powodujących pole elektryczne ujemne.

3. Pasma mało trwałego wodorku rtęci.—S. Pieńkowski — (Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego)—Analiza pewnych nowych pasm, napotykanych w widmie *Hg*, prowadzi do wyznaczenia ich budowy. Pasma te są wyjątkowo krótkie i muszą należeć do mało trwałego związku.

4. O nowych pasmach wodorku rtęci w nadfiolecie. — H. Jeżewski (Z. F. D. U. W.)! — Autor wykrył nowy układ pasm w nadfiolecie, promieniowany przez mieszaninę wodoru z parą rtęci. Pasma te, wykazujące budowę dwójkową, zostały poddane analizie, przyczem obliczono równania niektórych gałęzi. Momenty bezwładności nośników pasm okazały się mniejsze od momentów cząsteczek wodorku rtęci, promieniujących pasma Hultbena; inny jest również kierunek cieniowania. Nasuwają się przypuszczenia, że albo nośnikami nowych pasm są znacznie odkształcone cząsteczki Hultbena, albo też jony wodorku rtęci. Ostatnie znajduje poparcie w odpowiednio uogólnionej regule Ludloff'a, a także w fakcie, że pasmom towarzyszą zawsze prążki iskrowe rtęci. Zmiany w rozkładzie natężenia w widmie ciągłym wodoru, ukazując się jedno-

częściej z pasmami, posłużyły do uzupełnienia rozważań Herzberga, tłumaczących pochodzenie tego widma.

5. **Widma cząsteczkowe pary rtęci.**—S. Mrozowski (Z. F. D. U. W.). — Zbadano wpływ gęstości i temperatury na fluorescencję i absorpcję pasmową pary rtęci. Dyskusja faktów doświadczalnych oraz zagadnienia przyporządkowania pasm poszczególnym stanom atomów prowadzą do wniosku, że mamy tu do czynienia z absorpcją i emisją cząsteczek rtęci Hg_2 , które to cząsteczki posiadają o wiele większe ciepło dysocjacji, niż to dotychczas przyjmowano, t. j. około 15 kilokaloryj na mol.

6. **Ciepło dysocjacji cząsteczek rtęci.** — S. Mrozowski (Z. F. D. U. W.). — Metodą Pieńkowskiego—Jabłońskiego zanikania wiązki fluorescencyjnej (przy wzbudzeniu monochromatycznym prążkiem 2144 Å iskry kadmowej) wyznaczano względną zmianę współczynnika absorpcji danej długości fali pary nasyconej rtęci dla różnych temperatur. Ponieważ współczynnik absorpcji zapewne jest proporcjonalny do stężenia cząsteczek rtęci, więc, stosując odpowiedni wzór termodynamiczny, obliczyć można ciepło parowania cząsteczek rtęci, a stąd, znając ciepło parowania atomów rtęci, ciepło dysocjacji tychże cząsteczek. Liczba otrzymana na tę ostatnią wielkość z pomiarów wynosi 15,5 kilokaloryj na mol, co jest w dobrej zgodności z wartością, otrzymaną ze zbieżności pasm fluorescencji i absorpcji.

7. **O fluorescencji przegrzanej pary rtęci.** — H. Niewodniczański (Zakład Fizyczny Uniwersytetu Wileńskiego). — Zbadano fluorescencję przegrzanej pary rtęci, wzbudzanej światłem iskry aluminiowej. Para rtęci o stałej gęstości, równej gęstości pary nasyconej w temperaturze około 245° C, znajdowała się w zatopionym naczyniu kwarcowym, ogrzewanym jednostajnie do temperatury 910° C. Z przebiegu natężeń prążka λ 2537 Å oraz pasm ciągłych w widmie fluorescencji wraz ze wzrostem temperatury pary, jako też z wpływu domieszki wodoru na widmo fluorescencji, wnioskowano co do nośników pasm ciągłych. Są to prawdopodobnie 3-ch rodzajów cząsteczki Hg_2 , w których jeden z atomów jest odpowiednio w stanie wzbudzonym 2^3P_0 , 2^3P_1 lub 2^1P_1 .

8. **Fluorescencja atomów rtęci, wzbudzonych elektrycznie.**—S. Pieńkowski (Z. F. D. U. W.). — Parę Hg , wzbudzoną elektrycznie, można wzbudzić do fluorescencji, dla której stanem początkowym jest stan 2^3P_1 atomu Hg .

9. **Charakter ciemnej przerwy przy zielonej fluorescencji pary rtęci.**—S. Pieńkowski (Z. F. D. U. W.). — Zbadanie zmiany natężeń światła

w ewolucji fluoryzującej zielono pary *Hg* prowadzi do wniosku, iż opóźnienie fluorescencji jest związane z występowaniem nowej postaci cząsteczki rtęci. Tak zwana ciemna przerwa jest związana z pierwszym stadium ewolucji cząsteczki pary.

10. Stany wzbudzone w świeceniu opóźnionem pary rtęci.—K. Narkiewicz-Jodko (Z. F. D. U. W.). — Badano stany wzbudzone pary rtęci, wprowadzając strumień tejże pary, wzbudzonej elektrycznie, do par innych ciał i obserwując świecenie powstałej mieszaniny. Badano również zmiany w charakterze tego świecenia w zależności od natężenia pola elektrycznego, przez które strumień przebiegał.

11. O dysocjacji optycznej cząsteczek kadmu. — A. Jabłoński (Z. F. D. U. W.). — Na podstawie badań obszaru wzbudzenia prążka rezonansowego i granic układów pasm absorpcji i fluorescencji zostało wyznaczone ciepło dysocjacji cząsteczek kadmu. — W przypadku emisji trójki widzialnej kadmu, związanej z pasmem w dalekim nadfiolecie, nie mamy do czynienia, jak wykazuje bilans energetyczny, z czystą dysocjacją optyczną, a z mechanizmem bardziej złożonym.

12. Wpływ pola magnetycznego na fluorescencję pary rtęci.—H. Niedwiedzkańska (Z. F. U. W.). — Badano wzbudzaną optycznie fluorescencję pary rtęci, destylującej w polu magnetycznym, przyczem stosowano pola o natężeniu do 2000 gaussów. Lokalnego wzrostu natężenia promieniowania fluorescencyjnego w polu magnetycznym, opisanego przez J. Francka i W. Grotriana (ZS. f. Phys. 6, 32, 1921), nie stwierdzono. Promieniowanie widzialne fluorescencji nie wykazuje spolaryzowania zarówno w polu magnetycznym słabym jak i silnym. Natomiast w przypadku wzbudzania fluorescencji światłem prążka λ 2537 Å lampy łukowej rtęciowej natężenie fluorescencji zależy od natężenia pola magnetycznego w miejscu wzbudzania. Ze wzrostem natężenia pola od 0 do kilkunastu tysięcy gaussów natężenie fluorescencji kilka razy kolejno się zmniejsza i wzrasta. Zjawisko to jest tłumaczone przez efekt Zeemana prążka absorpcyjnego λ 2537 Å, posiadającego hypersubtelną budowę. Dostrzeżono pewne mechaniczne oddziaływanie niejednorodnego pola magnetycznego na strumień destylującej pary rtęci.

13. Warunki występowania dalekich prążków seryjnych w widmie rtęci. — H. Jeżewski (Z. F. D. U. W.). — Przeprowadzono badania nad wpływem gęstości pary rtęci, gęstości gazów obcych, warunków elektrycznych i temperatury na występowanie dalekich prążków seryjnych rtęci. Wyniki potwierdziły w zupełności punkt widzenia Francka. Obserwacje innych badaczy otrzymały jednolitą interpretację, utrzymaną

naogół w ramach rozważań Franka. Hipotezy, wysunięte przez tych badaczy, zostały przedyskutowane i w większej części odrzucone.

14. Emisja elektryczności z rozżarzonych metali w atmosferze jodu. — S. Kalandyk (Uniwersytet Poznański). — Badana była emisja elektryczności z rozżarzonej platyny i wolframu w atmosferze jodu. Stwierdzone było, iż jod potęguje ujemną emisję i nie wpływa na emisję dodatnią. Wpływ jodu uzależniony jest w pierwszym rzędzie od temperatury żarzenia. Zjawisko tłumaczymy sobie powstawaniem jodków metali w atmosferze jodu.

15. Selekttywne odbicie elektronów od powierzchni kryształów. — S. Szczeniowski. (Z. F. D. U. W.). — Autor stwierdził istnienie selektywnego odbicia elektronów od płaszczyzn siatki krystalicznej bizmutu; zjawiska te tłumaczy się uginaniem fal de Broglie'a w siatce krystalicznej. Celem stwierdzenia tego zjawiska zastosowano metodę analogiczną do stosowej w dziedzinie promieni Röntgena. Wiązka elektronów, wychodząca z rozżarzonej wstążki wolframowej, padała poprzez szereg otworów w przesłonach na powierzchnię kryształu; elektrony odbite względnie rozproszone dostawały się do puszkii Faradaya, połączonej z elektrometrem kwadrantowym. Kryształ i puszka nmieszczone były na szlifach metalowych w zamkniętym naczyniu metalowem, opróżnianem zapomocą dwu równolegle działających pomp dyfuzyjnych. Kryształ ustawiano pod różnemi kątami względem wiązki elektronów, puszkę zaś tak, aby dostawały się do niej elektrony regularnie odbite od powierzchni kryształu. Na otrzymanych krzywych zależności prądu elektronowego od kąta odbicia dały się zauważyć maxima przy pewnych kątach, które można było interpretować jako kąty selektywnego odbicia. Opierając się na wzorze Bragg'a, wyliczono stąd długości fal de Broglie'a, odpowiadające użytym prędkościom elektronów. Zgodność długości fal, wyliczonych w ten sposób, z przewidzianemi teoretycznie, była w granicach błędów doświadczalnych zupełnie dobra. Pewne odchylenia pomiędzy temi dwiema wartościami zachodzą w kierunku stwierdzonym również i przez innych badaczy; odchylenia te można tłumaczyć, jako wynik załamania fal de Broglie'a w kryształach.

16. O wzbudzeniu ciał stałych zapomocą elektronów powolnych. — St. Ziemicki (Warszawa). — Piękne zjawiska luminescencji katodowej były przedmiotem licznych badań. Ilościowo zostały ujęte po raz pierwszy przez Lenarda w r. 1903. Według Lenarda intensywność luminescencji jest proporcjonalna do natężenia prądu elektronowego i jest funkcją linjową potencjału, przyśpieszającego elektrony: $L = C \cdot i \cdot (V - V_0)$. We wzorze tym V_0 oznacza potencjał progowy wzbudzenia. Lenard sam)

wyznaczył V_0 dla szeregu substancji i otrzymał liczby rzędu tysięcy woltów. Wyniki L e n a r d a, dotyczące potencjału progowego, nie znalazły potwierdzenia w pracach późniejszych; wielu badaczy obserwowało luminescencję przy potencjałach znacznie niższych od potencjałów progowych L e n a r d a. Jednak pojęcie potencjału progowego wzbudzenia wciąż spotykamy w literaturze naukowej. Tak np. E w l e s (Phil. Mag., 1903) wyznacza potencjały minimalne dla szeregu ciał nieorganicznych, przeważnie tlenków, i podaje liczby od kilkuset do dwóch tysięcy woltów. Podejmując pracę nad tą dziedziną, autor wychodził z założenia, iż wzbudzenie ciał stałych nie może się różnić zasadniczo od wzbudzenia gazów i par, że zatem potencjały progowe, jeżeli istnieją, muszą być, jak i w przypadku ciał lotnych, rzędu dziesiątków woltów. Autor skonstruował rurę próżniową, gdzie źródłem elektronów jest pasek platynowy, pokryty warstwą tlenków metali ziem alkalicznych i gdzie preparat jest umieszczony w bardzo niewielkiej odległości od źródła elektronów. W tych warunkach otrzymano wyraźną luminescencję przy potencjałach rzędu kilkudziesięciu woltów; tak np. obserwowano wyraźną luminescencję CaO przy 40 woltach, choć E w l e s uważa, iż 1050 woltów stanowi potencjał progowy wzbudzenia tego związku. Dalsza praca w biegu.

17. Ozonizacja prądami wysokiej częstotliwości. — W. D a n i e w s k i (Warszawa). — Dotychczasowe badania wydajności ozonizatorów sięgały stosunkowo niewielkich częstotliwości prądu zasilającego, gdyż przy wysokich częstotliwościach straty w dielektrykach są olbrzymie i wprost uniemożliwiają pomiary. Stosując specjalnego typu ozonizator bezdielektrykowy, udało mi się stwierdzić niezależność wydajności zerowej ozonu w granicach od 50.000 do 10.000.000 okresów na sekundę; wydajność ta jest identyczna z wydajnością dla małej częstotliwości (50 — 500 okr. na sek.), co było zresztą do przewidzenia *a priori*. Jako generator prądów szybkozmiennych używano lampy *MT 1 „Marconi”*.

18. Prace naukowe w niemieckich zakładach fizycznych. — Cz. R e c z y Ń s k i (Z. F. P. L.). — W czasie podróży naukowej zwiedziłem zakłady fizyczne w Monachjum, Würzburgu, Getyndze, Darmstacie, Bazylei, Zurychu, Fryburgu, Tubindze i Wiedniu. W referacie omawiam tematy naukowe, opracowywane obecnie w zwiedzonych przeze mnie zakładach, i niektóre nowe metody techniki badawczej.

19. Nauczanie fizyki na wyższych uczelniach niemieckich. — Cz. R e c z y Ń s k i (Z. F. P. L.). — W referacie omawiam zmiany, które zaszły po wojnie w metodach nauczania fizyki.

20. Uwagi o nauczaniu (w szczególności fizyki) w szkołach akademickich. — A. P i e k a r a (Rydzyń, woj. Poznańskie). — Referat ten do-

tyczy kwestji nauczania w szkołach akademickich przy pomocy systemu wykładowego. Chodzi tu nie o metodykę taką, czy inną, lecz o cały system, który autor uważa za nieowocny i mało wydajny. Liczne wady tego systemu, przedstawione w referacie, pochodzą stąd, iż system ten opiera nauczanie na wykładach profesora. Przeciwstawia mu autor szkic innego systemu, opartego na nauczaniu z książki, oraz na nielicznych zresztą konferencjach z asystentami, odpowiednio zorganizowanymi. System ten uczy się uczyć, nauczanie zaś nie może opierać się na „informacjach”, udzielanych przez profesora na wykładach. Autor wykazuje, że system ten jest wolny od nader licznych wad systemu wykładowego. Rola profesora się zmniejsza, zresztą z pożytkiem dla ściślejszego grona jego uczniów oraz dla jego badań własnych.

21. O załamaniu i absorpcji elektrycznych fal w elektrolitach. — K. Zakrzewski (Zakład Fizyczny Uniwersytetu Krakowskiego). — Referował M. Jeżewski. — Autor zmierzył współczynniki absorpcji fal elektrycznych zanikających o długości 23 cm. w wodzie i w kilku roztworach (do 6%) chlorku sodowego w wodzie, posługując się falami wolnymi, wychodzącymi z ogniska zwierciadła parabolicznego. Jako receptor fal był używany bądź bolometr własnej konstrukcji, bądź detektor piryt — drut fosforbronzyowy. Oprócz współczynnika absorpcji autor zmierzył metodą interferencyjną współczynnik załamania wody i 0,3% roztworu, natomiast w przypadku roztworu 3% współczynnik załamania został wyznaczony na podstawie znanej skądinąd zdolności odbicia. Z pomiarów wynika, że iloczyn współczynnika załamania przez współczynnik absorpcji jest nieco mniejszy od wartości, wynikającej ze znanej teorii Maxwella.

22. O anizotropji dielektrycznej cieczy nematycznych w polu magnetycznym. — M. Jeżewski (Akademia Górnicza, Kraków). — Poprzednio wykonane pomiary stałych dielektrycznych cieczy nematycznych wykazały, że stałe te w polu magnetycznym zależą od kąta między liniami magnetycznymi i okładkami kondensatora. Ornstein, uogólniwszy swoją teorię ciał nematycznych, otrzymał wzór

$$\Delta\epsilon = \frac{2}{3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot f(H) \cdot \left(\cos^2\alpha - \frac{1}{2} \sin^2\alpha \right),$$

który ma dawać tę zależność. Wzór, znaleziony empirycznie przez autora, jest następujący: $\Delta\epsilon = \frac{2}{3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot f(H) \cdot \cos^2\alpha$, skąd wynika, że współczynnik przy $\sin^2\alpha$, który we wzorze Ornsteina równy jest $-\frac{1}{2}$, według doświadczenia równy jest zeru. Ornstein objaśnia tę rozbieżność ustawianiem cząstek odnośnych cieczy przez siły kierujące, pocho-

dzące od ścianek kondensatora. W celu sprawdzenia tego poglądu autor wykonał szereg pomiarów stałej dielektrycznej p-azoksyfenetolu w kondensatorach rozmaitych kształtów i rozmiarów. W żadnym przypadku wyniki pomiarów ilościowo nie zgadzają się z teorią Ornsteina.

23. Wpływ pola elektrostatycznego na stałą dielektryczną ciał w fazie nematycznej. — M. Jeżewski (Akademja Górnicza, Kraków). — Jak stwierdzono, na ustawianie się cząstek ciał w fazie nematycznej (ciekłych kryształów) na wpływ pole magnetyczne i elektryczne. Według optycznych obserwacji, osi optyczne cząstek starają się ustawić równoległe do linii pola magnetycznego, a prostopadłe do linii pola elektrycznego. Jak wynika z odnośnych pomiarów stałej dielektrycznej oraz z teorii Ornsteina, cząstki tych ciał są dielektrycznie anizotropowe, przyczem ich stała dielektryczna w kierunku osi optycznej jest najmniejsza, w kierunku prostopadłym zaś największa. Stąd wynikałoby, że stała dielektryczna ciał nematycznych powinna się powiększać przy wzroście pola elektrostatycznego. Odpowiednie pomiary stałych dielektrycznych p-azoksyfenetolu i p-azoksyanizolu w polu elektrostatycznym wykazały, że tak nie jest, że stałe dielektryczne tych ciał zmniejszają się przy wywołaniu silnego pola, przytem ze wzrostem pola zmniejszają się z początku szybko, potem coraz wolniej, zdążając asymptotycznie do pewnej wartości granicznej. Wzrost temperatury zmniejsza wpływ pola.

24. O fluktuacjach emisji i absorpcji promieniowania pełnego. — Cz. Białobrzeski (Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego). — Fluktuacje energii promieniowania, znajdującego się wewnątrz osłony ze ścianami doskonale odbijającymi, zależą tylko od interferencji krzyżujących się promieni. Wielkość fluktuacyj łącznie z ogólnym wzorem statystycznym prowadzi do prawa Rayleigha-Jeansa. Wpływ materji, wyrażający się w emisji i absorpcji promieniowań, wytwarza dodatkowe fluktuacje, których wartość otrzymamy, biorąc za podstawę wzór Plancka. W układach otwartych fluktuacje emisji i absorpcji ujawniają się w promieniowaniu zewnętrznym. Tej natury jest promieniowanie gwiazd. Zastosowanie wzoru na fluktuacje tłumaczy stosunki, uważane dotychczas za paradoksalne, między promieniowaniami rozmaitych gwiazd (oraz słońca), odniesionemi do jednostki masy.

25. Elektryczność a grawitacja.—L. Infeld (Warszawa).—W teorii względności ogólnej zachodzi zasadnicza różnica pomiędzy polem *grawitacyjnym a elektromagnetycznym*. Wielkości, wyznaczające pole grawitacyjne, mają swą interpretację geometryczną, charakteryzują bowiem równocześnie pole metryczne. W świecie, którego własności geometryczne wyznacza w zupełności pole grawitacyjne, *istnieje* pole elektromagnetyczne.

Jednolita teoria grawitacji i elektryczności stara się uniknąć sztucznego rozdziału pojęć fizycznych na te, które posiadają interpretację geometryczną (pole grawitacyjne), i na pojęcia czysto fizyczne, które tej interpretacji nie posiadają (pole elektromagnetyczne). Cel ten może osiągnąć jednolita teoria grawitacji i elektryczności jedynie przez rozszerzenie podstaw geometrycznych teorii względności ogólnej. W teorii podanej przez autora (Phys. ZS. 29, str. 145; C. R. 7.V.28, oraz mająca się ukazać praca w ZS. f. Phys.) założono, że istnienie pola elektromagnetycznego wywołuje drobne odchylenia od charakteru Riemannowskiego geometrii świata. Zasadnicze równania — analogiczne do zasadniczych równań Einsteina w teorii względności ogólnej — dają nam wówczas nie tylko równania grawitacyjne, ale i równania Maxwella. Teoria wskazuje nam równocześnie na właściwą niezmienniczą postać równań Maxwella.

26. O niektórych przykładach dwoistości z geometrii i fizyki. — Wł. Kuczer (Lwów). — Treść:

- I. Dwoistość w geometrii.
- II. Dwoistość geometrii i fizyki.

A) Geometria euklidesowa, a świat specjalnej teorii względności.

Przykłady dwoistości geometrii i fizyki:

a) Płaszczyzna euklidesowa (x_1, x_2) , a świat dwuwymiarowy (x_1, t) :

1. Prosta, a ruch jednostajny prostoliniowy.
2. Skręt układu odniesienia, a transformacja Lorentza.
3. Teoremat dodawania funkcji stycznych, a teoremat dodawania prędkości.
4. Twierdzenie wstaw, a efekt Dopplera.

B) Geometria nieeuklidesowa, a świat ogólnej teorii względności.

Odwzorowanie świata punktu materjalnego w spoczynku na powierzchni obrotowej.

Przykłady dwoistości geometrii i fizyki.

1. Linje geodetyczne na powierzchni obrotowej, a ruch radialny w polu punktu materjalnego.
2. Stożek stycznych na równoleżniku powierzchni obrotowej a jednorodne pole grawitacyjne.

27. Badania nad asocjacją w ciekłych dielektrykach. — J. Roliński (Politechnika Warszawska). — Asocjację ciekłych dielektryków badano przez pomiar polaryzacji molekularnej mieszanin cieczy dipolowych i niedipolowych w stałej temperaturze 18°C. Do badania użyto benzolu,

siarczku węgla, czterochlorku węgla, eteru etylowego, chlorobenzolu i chinoliny. Do pomiarów stałej dielektrycznej użyto metody rezonansowo-kompensacyjnej. Z otrzymanych faktów doświadczalnych wynika, że ciecze niedipolowe nie wykazują asocjacji, ciała zaś dipolowe (w mieszaninach z niedipolowemi) asocjują ze sobą; w mieszaninach dwóch cieczy dipolowych zachodzi także asocjacja mieszana. Wyznaczono również momenty dipolowe dla chinoliny, chlorobenzolu i eteru.

28. O zależności stałej dielektrycznej emulsyj od stopnia rozproszenia. — A. Piekara (Z. F. D. U. W.). — Poprzednie badania autora nad stałą dielektryczną emulsyj wykazały, że wzór Lorenza-Lorentza nie stosuje się do nich całkowicie. Dokładniejsze badania doprowadziły ponadto do stwierdzenia zależności stałej dielektrycznej od stopnia rozproszenia emulsyj, mianowicie stała dielektryczna emulsji jest tem większa im wielkość ziaren mniejsza (przy tem samym stężeniu fazy rozproszonej). Wartości zaś stałej dielektrycznej były około 100% większe, aniżeli te, jakie daje wzór Lorenza-Lorentza. Pomiary były wykonane metodą rezonansową z zastosowaniem lamp katodowych do wytwarzania i odbierania fal. Badaniom poddane były emulsje wody, alkoholu i rtęci w oleju parafinowym, oraz rtęci w wazelinie. Z porównania wyników, otrzymanych dla emulsyj ciekłych i stałych, autor wyciąga wnioski dotyczące wpływu ładunku elektrycznego ziaren na dipole cieczy. Wpływ ten polega na zmniejszeniu stałej dielektrycznej emulsyj ciekłych, skutkiem skierowywania dipoli w polu ziaren, nie zaznacza się natomiast w emulsjach stałych, gdzie dipole są unieruchomione.

29. Badania nad stałą dielektryczną przechłodzonej siarki oraz niektórych roztworów siarki. — S. Rozental (Kraków). — Przy zastosowaniu metody rezonansowej mierzenia pojemności oraz po wypracowaniu nowej metody, polegającej na użyciu szklanego kondensatora specjalnego kształtu, zmierzono stałą dielektryczną ciekłej siarki w zależności od temperatury. Szczególny nacisk położono na zbadanie siarki w stanie przechłodzonym, przyczem udało się przechłodzić siarkę o 25° poniżej punktu krzepnięcia. Okazało się, że siarka ciekła, nawet przechłodzona, stosuje się do prawa Clausiusa-Mossotti'ego. W chwili zestalenia siarki stała dielektryczna raptownie wzrasta o 15—20%. W temperaturze 130° stała dielektryczna wynosi 3.720 ± 0.003 . Zbadane 7 roztworów siarki w benzolu i dwusiarczku węgla stosują się także do prawa Clausiusa-Mossotti'ego, jak również do prawa mieszanin Lorenza-Lorentza.

30. Pomiary natężeń w widmie wielolinjowem wodoru. — L. S. Ornstein, J. G. Eymers i W. Kapuściński (Utrecht). — Re-

ferował W. Majewski. — Po naszkicowaniu celu i metodyki pracy, omówiono nieco dokładniej niektóre wysubtelnienia stosowanej metody fotometrycznej, jak analizę natężeń prążków zlewających się, poprawkę na nachylenie krzywej zaczerpień. Wyznaczenie „efektywnej temperatury” zbioru nośników jest jedną z pierwszych kwestyj, występujących przy pomiarach natężeń w widmach pasmowych. Wyniki w przypadku widma wodoru omówiono w porównaniu z rezultatami badań innych widm. W związku z badaniami Richardsona i innych poddano dyskusji sprawę przemennego rozkładu natężeń w widmie wielolinjowym wodoru.

31. Próba przyspieszenia przemiany toru na radjotor. — H. Herszfińkieli L. Wertenstein (Pracownia Radjologiczna Tow. Naukowego Warsz.). — Dotychczasowe próby przyspieszenia przemian promieniotwórczych polegały na poddawaniu radjopierwiastka działaniu potężnego czynnika fizycznego (promieniowanie α , promienie katodowe lub Röntgena) i badaniu, czy na skutek tego działania nie zwiększyła się prędkość rozpadu tego pierwiastka lub ilość bezpośredniego produktu jego przemiany. — Próby te (Danysz i Wertenstein, p. Curie, Pettersson) dały wynik ujemny. Obecna próba różni się od poprzednich tem, że poszukuje się ewentualnego przyrostu ilości produktu, powstającego nie po jednej, lecz po trzech kolejnych przemianach (α , β , β). Z teorii cząsteczek α , podanej niedawno przez Rutherforda, wydaje się wynikać, że cząsteczka α związana jest w jądrze silnie z dwoma elektronami, z którymi razem tworzy „satelitę” jądra. Wydaje się więc rzeczą prawdopodobną, że wstrząśnienie jądra, wystarczające do rozbięcia satelity, powinno wywołać oderwanie się od jądra wszystkich elementów satelity, t. j. jednej cząsteczki α i dwu β . Wszystkie trzy, zazwyczaj kolejno po sobie następujące przemiany, powinny w razie takiego pomyślnego zdarzenia, odbyć się jednocześnie. W wykonaniu tej idei, poddawaliśmy tor działaniu potężnego bombardowania cząsteczek α radonu i jego produktów. Po jednej przemianie α i dwóch β tor zmienia się na radjotor, poszukiwaliśmy więc przyrostu tej substancji. Tor użyty był w ilości około 1 mg w postaci warstewki o grubości mniejszej niż zasięg cząsteczek α radonu w torze. Radon, w ilości początkowej 28 millicurie, zawarty był w cieniutkiej rureczce szklanej. Bombardowanie trwało 6 dni. Wynik był ujemny. Z czułości aparatury wynika, że, jeśli pożądaný skutek istnieje, prawdopodobieństwo jego jest mniejsze niż 10^{-7} , t. j. do sztucznego utworzenia jednego atomu radjotoru potrzeba napewno więcej niż 10^7 bombardujących cząsteczek α radonu (lub jego produktu).

32. O odskoku β . — L. Wertenstein (Pracownia Radjologiczna Tow. Naukowego Warsz.). — A. Muszkatówna okazała w r. 1920, że wydajność odskoku β jest porządku wielkości 20%, jeśli źródłem odskoku jest świeżo [destylowany w próżni *RaB* i jeśli źródło to pozostaje w próżni bez przerwy przez cały czas doświadczenia. W r. 1926 Barten badał odskok β z *RaB*, zaś w r. 1927 i 1928 Donat i Philipp odskok β z *ThB*. Metoda ich była podobna do metody p. Muszkatówny, otrzymali oni jednak wydajność znacznie mniejszą (2 — 6%). Wysokie liczby, otrzymane przez p. Muszkatównę, przypisują ci autorowie infekcji promieniotwórczej. Krytyczne zbadanie wyników p. Muszkatówny dowodzi, że zarzut ten jest niesłuszny, świeżo zaś wykonane doświadczenia wykazują, że wysoką wydajność otrzymać można nawet ze źródłami, które pomiędzy chwilą sporządzenia ich a chwilą rozpoczęcia doświadczenia odskokowego znajdują się w zetknięciu z atmosferą. Istotnymi warunkami otrzymania wysokiej wydajności są: 1) czystość powierzchni, na których złożone jest źródło (*RaB*), oraz powierzchni, na którą padają atomy odskoku (t. j. *RaC*), 2) zużytkowanie atomów, opuszczających źródło, pod kątem zbliżonym do prostego, 3) krótki czas ekspozycji odskokowej. Natura metalu, zarówno tego, na którym złożone jest źródło, jak i receptora, odgrywa wielką rolę. Największą wydajność (20%) otrzymano z receptorem bizmutowym (izotop *RaCl*) oraz ze źródłem, umieszczonym na glinie. Chłodzenie receptora do temperatury ciekłego powietrza nie powoduje, wbrew wynikom podanym przez Donata i Philippa, wzrostu wydajności.

33. Naturalne promienie H . — C. Pawłowski (Institut du Radium, Paryż). — Referował S. Szczeniowski. — Badania nad własnościami naturalnego promieniowania H , rozpoczęte w roku 1919 w Cambridge, miały za zadanie wykazać w jakim stopniu stosuje się teoria o jądrowej budowie materji do wytłumaczenia zjawiska rozbijania atomów. Doświadczenia, przeprowadzone przez Marsdena, Chadwicka i w. in. stwierdziły, iż teoria, zapoczątkowana przez Rutherforda, a rozwinięta dalej przez Darwina i Bohra, może w pewnym przybliżeniu opanować wszystkie zjawiska promieniowania naturalnego, jak również dezintegrację atomową. Z teorii tej wynikają następujące wnioski, dotyczące promieniowania naturalnego: 1) największy zasięg promieni H stanowi poczwórną wartość zasięgu promieni α , 2) stosunek liczby cząsteczek H do liczby cząsteczek α powinien być rzędu 10^{-6} , 3) istnieje dolna granica dla prędkości, czyli zasięgu promieni α , zdolnych do wytworzenia promieni H . Granicy tej odpowiada zasięg równy 3 cm. W roku 1923 teoria Darwina-Bohra, względnie prosta w swoich założeniach, na-

potkała ostrą krytykę ze strony szkoły wiedeńskiej, na czele której stanęli Kirsch i Pettersson. Opierając się na wynikach swoich doświadczeń, przyszedli oni do wniosku, iż teoria wymaga znacznych uzupełnień. Główne zarzuty, stawiane tej teorii w zastosowaniu do promieniowania naturalnego, dotyczą dwóch ostatnich punktów. Szkoła wiedeńska twierdzi, że liczba cząsteczek H dochodzi do 10^{-4} ; pozatem z doświadczeń, wykonanych w Wiedniu różnemi sposobami, wynika, że nawet promienie α o zasięgu 1 cm są zdolne do rozbijania atomowego. W celu przekonania się, czy zarzuty, stawiane przez Wiedeń, są słuszne, były przeze mnie przeprowadzone systematyczne badania nad własnościami naturalnego promieniowania. Do tych badań posługiwałem się równocześnie dwiema metodami: scyntylacyjną i wilsonowską. Każda z tych metod ma swoje zalety, jak również wady; więc tylko równoczesne badania mogą dać pewne wyniki. Wyznaczając liczbę cząsteczek H , posługiwałem się radjatorami wodorowym i parafinowym, przytem grubości tych radjatorów były dobrane w ten sposób, ażeby liczba atomów wodoru w drodze promieni α była ta sama. Zastosowanie w doświadczeniach Wilsona pary alkoholu dało mi możność otrzymania długich torów cząsteczek wodorowych. Para alkoholu przedstawia wielkie zalety dla fotografii wilsonowskich ze względów następujących: 1) dzięki stosunkowo słabym rozprężeniom zostały usunięte wiry, przerywające długie tory cząsteczek H , 2) krople alkoholu, tworzące się na torach cząsteczek H , są drobniejsze od kropel wody; wskutek tego silniej odbijają promienie krótkofalowe, dając na kliszy ostry i subtelny obraz promieni H . Z całego szeregu otrzymanych klisz mogłem wyznaczyć rozkład cząsteczek H względem ich prędkości, czyli zasięgu. Podobne krzywe były otrzymane metodą scyntylacyjną przy zastosowaniu różnych gazów jako substancji absorbującej. Doświadczenia, wykonane przeze mnie, doprowadziły do następujących wyników: 1) największy zasięg naturalnych promieni H , wzbudzonych przez promienie α polonu, stanowi 16,2 cm, 2) ogólna liczba cząsteczek H , wysyłanych przez radjatory parafinowy i wodorowy pod działaniem Po (2680 J. E. S.) wynosi $56 \cdot 10^{-5}$, 3) naturalne promienie H mogą być otrzymane z wodoru lub związków, zawierających wodór, pod działaniem promieni α o zasięgu 1,8 cm.

34. Praktyczny vacuumetr żarówkowy. — J. Kawa (Z. F. P. L.). — Stosowanie wyłącznie Mc-Leoda przy pomiarach małych ciśnień jest w wielu wypadkach niewygodne ze względu na brak ciągłości wskazań. Znajdujące się w handlu urządzenia pomiarowe są dość drogie, by je stosować jako przyrządy równoległe pracujące. Tanim a bardzo wygodnym ze względu na ciągłość wskazań jest vacuumetr konwekcyjny, zbudowany z 4 zazwyczaj wieloomowych żarówek, z których 2

połączone są z aparaturą, w której ciśnienie mamy mierzyć. Wielkość ciśnienia określa się metodą Piraniego. Do budowy takiego vacuummetru, oprócz 4 żarówek, potrzebny jest miliamperomierz i bateria kilkowoltowa. Dolny zakres wskazań jest ten sam co i u Mc-Leoda, górny wynosi 0,2 mm Hg.

35. Świecenie opóźnione w widmie iskry. — M. Majewska (Z. F. D. U. W.). — W widmie iskry występuje świecenie opóźnione, którego widmo w dziedzinie widzialnej jest identyczne z widmem świecenia opóźnionego w powietrzu pod zmniejszonym ciśnieniem.

W widmie iskry w nadfiolecie zauważono pasmo w okolicy 3100 Å, które również zostało odnalezione w widmie świecenia opóźnionego w powietrzu pod ciśnieniem około 1 mm Hg.

36. Rentgenogramy drzewa. — S. Pieńkowski (Z. F. D. U. W.). — Analiza drzewa zapomocą promieni X wykazuje charakterystyczne cechy subtelnej budowy tkanek, głównie układ krystalitów celulozy.

37. O budowie cienkich warstw krystalicznych. — Z. Dębińska (Z. F. D. U. W.). — Badano zapomocą metody Bragga budowę krystaliczną bardzo cienkich (przezroczystych) warstw metali, otrzymywanych bądź przez rozpylanie katodowe, bądź przez dystylację w bardzo wysokiej próżni, oraz zależność ich budowy od natury podłoża, na którym metal był umieszczany. Zbadano naloty platyny, niklu i miedzi na różnych podłożach: kwarcu niekrystalicznym i krystalicznym, micy oraz aluminjum. Wykazano również zależność budowy krystalicznej nalotów od temperatury podłoża.

38. Z badań nad solaryzacją. — I. Bobrówna (Z. F. D. U. W.). — Autorce chodziło o zbadanie zjawiska solaryzacji, co do którego istnieją dwa zasadniczo rozbieżne poglądy. Pierwszy, z nich, którego zwolennikami są Eder i Lüppo-Cramer, tłumaczy powstawanie solaryzacji, jako ponowne łączenie się ze srebrem wyzwolonego pod wpływem naświetlania bromu, czemu towarzyszy zmniejszenie ilości srebra w obszarze solaryzacji. Według drugiego poglądu, wysuniętego przez Eggerta i Noddacka oraz Scheffersa, ilość srebra pod wpływem naświetlania stale wzrasta, zjawisko zaś solaryzacji jest ściśle związane z wywoływaniem. Zarodzie srebrze obrazu utajonego grają przy wywoływaniu rolę katalizatorów, w ziarnach z dużą ilością zarodki srebrzych, jakimi są właśnie ziarna solaryzowane, zachodzi koagulacja zarodki, skutkiem czego katalityczna powierzchnia czynna zmniejsza się i proces wywoływania zostaje zahamowany. Badania emulsji fotograficznej przeprowadzono metodą Debye'a-Scherrera. Badano emulsję naświetloną i tylko utrwa-

loną dla obszaru zaczernień, poprzedzającego solaryzację, dla obszaru, solaryzacji i wreszcie dla obszaru, znajdującego się daleko poza solaryzacją, przyczem stwierdzono, że ilość srebra w miarę naświetlania stale wzrasta. Wynik ten potwierdza teorię Eggerta i Noddacka i znajduje się w zupełnej sprzeczności z teorią Lüppo-Cramera.

39. O strukturze lublinitu.—Z. Mizgierówna (Z. F. D. U. W.).—Praca miała na celu rozwiązanie na drodze analizy rentgenowskiej zagadnienia struktury lublinitu — minerału o składzie chemicznym $CaCO_3$, odkrytego w r. 1905. Dotychczasowe badania krystalograficzne, dotyczące jego budowy, utrudnione z powodu bardzo drobnych wymiarów kryształów, nie dawały decydującej odpowiedzi. Po części wskazywały one jednak na pokrewieństwo lublinitu z kalcytem. Analiza zapomocą promieni rentgenowskich metodą Debye-Scherrera stwierdziła, iż rzeczywiście lublinit jest kalcytem. Rentgenogramy obu tych minerałów przedstawiają się zupełnie jednakowo tak co do liczby pierścieni, jak i odpowiadających im kątów ugięcia.

40. Z badań nad widmami dziedziny pośredniej. — A. Sołtan (Laboratoire de Recherches Physiques sur les Rayons X, Paryż). — Siatka dyfrakcyjna w użyciu stycznym została zastosowana do badań widmowych w dziedzinie pośredniej między nadfioletem i promieniami X. Wyznaczono długości fal linii seryj *K*, *L*, *M*, *N*, *O* dla różnych pierwiastków, uzupełniając w ten sposób wykresy Moseleya. Porównanie wyników pomiarów długości fal z niektórymi, poprzednio już otrzymanymi metodą Bragga przez Dauvilliera, pozwoliło stwierdzić istnienie załamania w omawianej dziedzinie widmowej.

41. O pewnym zjawisku przy odbiciu się światła od lusterek ferromagnetycznych. — W. Dziewulski (Z. F. U. W.). — Stwierdzono dla szeregu metali ferromagnetycznych skrócenie płaszczyzny polaryzacji światła, odbitego prostopadle. Przebieg skrócenia wskazuje na istnienie w lusterkach anizotropji. Badano związek tego zjawiska z trwałem namagnesowaniem lusterek.

42. Zjawiska elektroosmotyczne w ciekłym dwutlenku węgla. — A. Cukierman (Z. F. U. W.). — Na granicy cieczy i ciała stałego powstaje elektryczna warstwa podwójna, która wywołuje zjawiska elektroosmozy i prądów przepływowych. Według Coehna ciała o większej stałej dielektrycznej ładują się dodatnio przy zetknięciu się z ciałami o mniejszej stałej dielektrycznej, Perrin natomiast twierdzi, że zjawiska elektroosmotyczne zachodzą tylko w cieczach o dużej zdolności jonizacyjnej. Badano zjawiska elektroosmotyczne w ciekłym dwutlenku węgla, który

posiada bardzo małą zdolność jonizacyjną i małą stałą dielektryczną ($k = 1,5$). Zastosowano metodę prądów przepływowych i elektroosmozy. Żadnego efektu nie stwierdzono, pomimo znacznej różnicy stałych dielektrycznych ciekłego CO_2 i szkła. Również w czystym toluolu ($k=2,31$) nie wykryto prądów przepływowych. — Pomiaru te, jak również pomiary wykonane przez innych badaczy, przemawiają na korzyść teorii jonów Perrina.

43. O prędkości parowania rtęci w zależności od temperatury. — J. Hryniewicz (Z. F. U. W.). — Wykonano pomiary ubytku ciekłej rtęci, parującej w próżni z naczynia cylindrycznego, w przedziale temperatur $0^\circ - 90^\circ C$. Obliczono teoretyczny ubytek z naczynia o danych wymiarach przy założeniu, że parowanie i odbijanie się od ścianek zachodzi według prawa cosinusów oraz że współczynnik akomodacji dla rtęci, jak stwierdzili inni badacze, równa się jedności. Z porównania wyników doświadczalnych i teoretycznych wyciągnięto pewne wnioski.

44. Dyspersja światła dla bromku metylu.—D. Cynk (Z. F. U. W.).—Pomiary dyspersji dla bromku metylu zostały wykonane przy pomocy interferometru Jamina. Za podstawę rachunku przyjęto wzór empiryczny dla gazów $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$, wyrażający zależność współczynnika załamania światła od gęstości. Dokładność osiągnięto normalną dla tego rodzaju metod (błąd maksymalny dla $n - 1$ około $0,2\%$). Przebieg krzywej dyspersji dla przedziału widzialnego, wyznaczony z pięciu punktów, jest normalny.

45. O sorpcji azotu w żarówkach wolframowych. — M. Łańcucki (Z. F. P. L.). — Ogrzewanie drucika wolframowego w atmosferze azotu powoduje w niższych temperaturach wydzielanie się gazu, w wyższych zużywanie się go. Prędkość zużywania się azotu wzrasta z temperaturą żarzenia. Rozładowania elektryczne pomiędzy drucikiem żarzoną a elektrodą pomocniczą zwiększają prędkość zużywania się azotu, tem skuteczniej, im wyższe jest przyłożone napięcie.

46. Zmiany fotoluminescencji przy przejściu do stanu szklistego. — J. Starkiewicz (Z. F. D. U. W.). — Glicerynowe roztwory eskuliny fluoryzują w temperaturze normalnej. W temperaturach niskich (np. ciekłego powietrza) okazują silną fosforescencję. Przy pomocy odpowiedniego fosforoskopu badano na drodze fotograficznej widma tej fosforescencji i stwierdzono, że nie są one wynikiem ewolucji widma fluorescencji w miarę obniżania temperatury; widma fosforescencji posiadają charakter zupełnie odrębny. Stwierdzono również istnienie różnych obsza-

rów absorpcji dla fluorescencji i fosforescencji, jeżeli te dwa zjawiska występują jednocześnie.

47. Wpływ długości fali wzbudzającej na widmo fotoluminescencji.— J. St a r k i e w i c z (Z. F. D. U. W.). — Badano widma fluorescencji cukrowych roztworów eskuliny, fluoresceiny i rodaminę i, wbrew zasadzie, że rozkład natężeń w widmach fluorescencji roztworów nie zależy naogół od długości fali światła wzbudzającego, stwierdzono częściowy zanik fluorescencji antistokesowskiej przy wzbudzeniu światłem od długości fali, zawartej w obszarze fluorescencji. Praca zmierza do ustalenia warunków, w których zachodzi to zjawisko.

48. Nadfioletowe widmo absorpcyjne pary selenu.— M. M o r a c z e w s k a (Z. F. D. U. W.). — Badano nadfioletowe widmo absorpcyjne par selenu nasyconych i przegrzanych oraz wpływ temperatury i ciśnienia.

49. O nowej serji rezonansowej selenu. — B. S c h m i d t ó w n a (Z. F. D. U. W.). — Przy naświetlaniu nasyconej pary selenu o temperaturze 400°C światłem skondensowanej iskry magnezowej, daje się zauważyć emisja promieniowania rezonansowego. Z badań, jakim poddano to promieniowanie, wynika, że jest ono wzbudzone prążkiem Mg 4481 i stanowi typową serję rezonansową, złożoną z 20-tu prążków, w tej liczbie 12 antistokesowskich. Prążki te dają się ująć we wzór $\frac{1}{\lambda} = 27634 - 398n - 1,3n^2$, który zgadza się ze wzorem ogólnym, podanym przez R o s e n a. Należy przytem przyjąć, że przy pochłanianiu prążka 4481 cząsteczka selenu zostaje przeprowadzona ze stanu kwantowego normalnego $n = 14$ do stanu wzbudzonego $n' = 1$. Założenie to znajduje potwierdzenie w porównaniu widma absorpcyjnego z powyższem widmem emisyjnym.

50. Natężenia w widmie rezonansowem pary telluru. — L. N a t a n s o n (Z. F. D. U. W.). — Wykonano szereg zdjęć widma rezonansowego pary telluru, wzbudzonego prążkiem rtęciowym 4359. Następnie za pomocą mikrofotometru samozapisującego Molla wykreślono krzywą zaciemnień i, posługując się metodą znaczków, obliczono stosunkowe natężenia poszczególnych prążków widma rezonansowego.

51. Serje rezonansowe par telluru.— W. K e s s e l (Z. F. D. U. W.). — Praca miała na celu rozszerzenie badań nad zjawiskami rezonansu w parach telluru. W celu zbadania struktury prążków powtórzono doświadczenia p. J. R a k o w i c z - P o g o r z e l s k i e j i R o s e n a nad serjami, wzbudzonymi przez łuk rtęciowy. Stwierdzono następnie, że przy naświetle-

niu par telluru iskrą *Al, Mg, Zn, Cu, Cd, Pb* daje się zauważyć wyraźna wiązka fluorescencyjna. Dotychczas udało się uporządkować w serje widmo rezonansowe, wzbudzone przez iskrę *Zn*.

Na Sekcji Pedagogicznej wygłoszono referaty następujące:

1. Zagadnienia fizyki współczesnej w szkole średniej. — St. Ziemecki (Warszawa).
2. O programach fizyki w szkołach średnich.—W. Werner (Warszawa).
3. Organizacja pracowni przyrodniczych dla szkół powszechnych i niższych klas szkół średnich. — A. Dmochowski (Wilno).
4. Ćwiczenia fizyczne w klasach starszych. — W. Staszewski (Wilno).
5. Projekt statutu centralnych pracowni przyrodniczych. — A. Dmochowski (Wilno).
6. Program i podręczniki fizyki w seminarjach nauczycielskich.—W. Kessel (Warszawa).
7. Zasady dynamiki. — W. Staszewski (Wilno).
8. O kształceniu nauczycieli fizyki. — St. Ziemecki (Warszawa).
9. Przyrząd do badania swobodnego spadku ciał.—J. Kowal (Wilno).

III. DZIAŁALNOŚĆ ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA.

Oddział Warszawski.

Na posiedzeniach Oddziału Warszawskiego wygłoszono następujące referaty:

1. 16. VI. 1924, K. Jabłczyński. — O koagulacji koloidów.
2. 20. X. 1924, M. Wolfke. — Stała dielektryczna ciekłego helu oraz ciekłego i stałego wodoru.
3. 1. XII. 1924, T. Oryng. — Fizyczna definicja barwy.
4. 19. I. 1925, L. Wertenstein. — a) O przewodnictwie cieplnem pary rtęci. b) Uwagi o pompie dyfuzyjnej.
5. 2. II. 1925, — L. Wertenstein. — O zjawiskach Comptona.
6. 16. III. 1925, J. Plebański. — Technika wysokiej próżni.
7. 30. III. 1925, J. Dobrzański. — O scyntylacji i o nowym typie fosforoskopu.
8. 4. V. 1925, L. Wertenstein. — Wrażenia ze zwiedzania zakładów badawczych w Paryżu i w Cambridge.
9. 18. V. 1925, K. Jabłczyński i F. J. Wiśniewski.—Prawo równowagi dla elektrolitów. — E. F. Wołoszin (referował E. Stenz).— O budowie jąder atomowych.
10. 15. VI. 1925, E. Stenz. — Przyczynek do teorii aktynometru.

11. 26. X. 1925, W. Werner. — Badanie stałych dielektrycznych przy niskich temperaturach.
12. 7. XII. 1925, F. Doborzyński. — Teoria względności wobec doświadczeń Millera.
13. 11. I. 1926, M. Wolfke. — Sprawozdanie z uroczystości jubileuszowych Lorentza.
14. 25. I. 1926, T. Gutkowski. — Zagadnienie szkieł wyrównawczych.
15. 8. II. 1926, S. Kulczycki. — Ogólna teoria względności a doświadczenia Millera.
16. 1. III. 1926, J. Weyssenhoff. — Kilka uwag o pojęciu siły i o niektórych zasadach dynamiki.
17. 15. III. 1926, W. Kapuściński. — O fluorescencji pary kadmu.
18. 26. IV. 1926, E. Stenz. — O rozkładzie energii w widmie słonecznym na Oceanie Atlantyckim. — S. Szczeniowski. — O wydajności fluorescencji.
19. 10. V. 1926, L. Infeld. — O pomiarach przestrzenno - czasowych w fizyce klasycznej i teorii względności.
20. 31. V. 1926, W. Werner. — Przewodnictwo metali w bardzo niskich temperaturach.
21. 7. VI. 1926, M. Wolfke. — Przestrzenna struktura promieniowania.
22. 14. VI. 1926, E. Darmois. — Recherches récentes sur la dissymétrie moléculaire.
23. 18. X. 1926, H. Jędrzejowski. — a) Otrzymywanie silnie aktywnych RaB i RaC . b) Działanie promieni radu na pewne komórki roślinne. — L. Wertenstein. — O pracach eksperymentalnych w Cavendish Laboratory.
24. 25. XI. 1926, W. Świętosławski. — O prawach, dotyczących rozkładu pierwiastków i o hipotezie neutronu. — M. Wolfke. — O przemianie wodoru w hel.
25. 6. XII. 1926, S. Szczeniowski. — Nowa mechanika kwantowa.
26. 13. XII. 1926, W. Kessel. — O pewnych nowych metodach techniki próżniowej. — S. Loria. — Wrażenia z pobytu w Ameryce.
27. 17. I. 1927, S. Szczeniowski. — Mechanika undulacyjna. — M. Wolfke. — a) Przemiana wodoru w hel a widmo wielolinjowe wodoru. b) Nowa metoda badania mechanizmu świecenia atomów rtęci.
28. 31. I. 1927, W. Rubinowicz. — Nowa mechanika kwantowa. — I. Bobrówna. — Krótka wzmianka o nowej rurze Coolidge'a do promieni katodowych.
29. 10. II. 1927, M. Pożaryski. — Przesyłanie obrazów na odległość zapomocą radjotelegrafji. — H. Herszfinkiel. — Realność odkrycia

pięciu nowych pierwiastków zapomocą promieni X w świetle najnowszej techniki.

30. 21. II. 1927, S. Loria. — O widmach pierwiastków w nadfiolecie.

31. 23. II. 1927, S. Loria. — O nauczaniu fizyki w uniwersytetach i colleges amerykańskich.

32. 14. III. 1927. C. Witoszyński. — O zagadnieniach aerodynamiki doświadczalnej i o Instytucie Aerodynamicznym w Warszawie.— W. Werner. — O zestaleniu helu.

33. 4. IV. 1927, H. Mierzejewski. — Zastosowanie metod interferencyjnych do pomiarów technicznych.—A. Dorabalska. O ciepłe promieniowania radu i radjotoru.

34. 16. V. 1927, M. Wolfke. — Pomiar stałej dielektrycznej ciekłego helu.

35. 18. IX. 1927, K. Fajans.—Stan elektrolitów mocnych w świetle badań optycznych.

36. 17. X. 1927, L. Wertenstein. — Nowa metoda wyznaczania objętości jednego curie radonu.

37. 24. X. 1927, H. Jędrzejowski. — Wyznaczenie ładunku promieni α , wysłanych przez gram radu w ciągu sekundy.

38. 7. XI. 1927, Pokaz nowej instalacji roentgenowskiej Zakładu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

39. 21. XI. 1927, A. Piekara. — O zależności stałej dielektrycznej emulsyj i zawiesin od stopnia rozproszenia. — Pokaz małego transformatora do lamp Coolidge'a..

40. 12. XII. 1927, M. Wolfke. — Nowe potwierdzenia istnienia odmiany allotropowej ciekłego helu. — Cz. Białobrzęski. — O ustroju wewnętrznym słońca i gwiazd, część I.

41. 16. I. 1928, Cz. Białobrzęski. — O ustroju wewnętrznym słońca i gwiazd, część II.

42. 23. I. 1928, Cz. Białobrzęski.—O ustroju wewnętrznym słońca i gwiazd, część III.

43. 6. II. 1928, L. Wertenstein. — Nowa teoria Rutherforda budowy jądra atomowego.

44. 20. II. 1928, H. Jędrzejowski. — Zjawiska promieniotwórcze w związku z naukami geologicznymi.

45. 19. III. 1928, L. Wertenstein.— Pokaz pewnej anomalji przewodnictwa cieplnego gazów silnie rozrzedzonych. — A. Sołtan. — Z badań nad najdłuższymi falami roentgenowskimi.

46. 30. IV. 1928, M. Pożaryski. — O bardzo silnych polach magnetycznych. — J. Wyczalkowski. — O zmodernizowaniu sposobu traktowania niektórych pojęć przy nauczaniu fizyki.

47. 21. V. 1928, J. Tykociński-Tykociner. — a) O selekcji promieni atomowych. b) Metody badania ultradźwięków w gazach i ich zastosowania.

48. 4. VI. 1928, S. Mrozowski. — O niektórych własnościach wodoru atomowego.

Prócz posiedzeń naukowych odbyły się następujące odczyty publiczne:

1. 24. XI. 1926, W. Świętosławski. — Wrażenia z pobytu w Ameryce.

2. 9. V. 1927, P. Langevin. — L'équilibre entre la matière et le rayonnement.

3. 11. V. 1927, P. Langevin. — Les théories modernes du magnétisme.

Zarząd Oddziału Warszawskiego zorganizował następujące odczyty popularno-naukowe:

1. 28. II. 1925, Cz. Białobrzesci. — Właściwości pola elektromagnetycznego i drgania elektryczne.

2. 7. III. 1925, P. Macewicz. — Fale Hertza.

3. 14. III. 1925, M. Pożaryski. — Promieniowanie i rozchodzenie się fal elektromagnetycznych w atmosferze.

4. 21. III. 1925, A. Karpowicz. — Termojony.

5. 28. III. 1925, J. Groszkowski. — Lampki katodowe.

6. 4. IV. 1925, J. Plebański. — Najnowsze zdobycze radio-techniki.

7. 20. II. 1926, M. Wolfke. — O istocie światła.

8. 27. II. 1926, J. Weyssenhoff. — Kłopoty fizyki współczesnej.

9. 6. III. 1926, W. Pogorzelski. — Teorie statystyczne w zastosowaniu do praw fizyki.

10. 13. III. 1926, A. Karpowicz. — Promienie dodatnie i ich zastosowanie.

11. 20. III. 1926, W. Werner. — Z dziedziny niskich temperatur.

12. 27. III. 1926, G. Doborzyński. — Teoria względności i jej kryzys obecny.

13. 5. III. 1927, I. Bobrowna. — Technika wytwarzania promieni Roentgena.

14. 12. III. 1927, S. Pieńkowski. — Właściwości fizyczne promieni Roentgena.

15. 19. III. 1927, Cz. Białobrzesci. — Budowa atomów w świetle badania widm promieni Roentgena.

16. 26. III. 1927, A. Weryha. — Budowa ciał stałych w świetle promieni Roentgena.

17. 2. IV. 1927, B. Sabat. — Biologiczne działanie promieni X.

18. 3. III. 1928, Cz. Białoברzeski. — Promieniowanie i ustrój słońca i gwiazd.

19. 10. III. 1928, A. Sołtan. — Rozciągłość widma fal elektromagnetycznych.

20. 17. III. 1928, Cz. Reczyński. — Emisja i absorpcja światła według modelu atomu Bohra.

21. 24. III. 1928, S. Ziemecki. — Wzbudzenie promieniowania zapomocą uderzeń elektronów.

22. 31. III. 1928, A. Jabłoński. — Fosforescencja i fluorescencja.

Skład Zarządu i Komisji Rewizyjnej Oddziału Warszawskiego był następujący:

Od 2. VI. 1924 do 19. X. 1924. — Zarząd: M. Wolfke (przewodniczący), I. Bobrówna, C. Pawłowski, W. Pogorzelski, S. Ziemecki. — Komisja Rewizyjna: L. Klecki, S. Pieńkowski, M. Pożaryski.

Od 20. X. 1924 do 25. X. 1925. — Zarząd: Cz. Białoברzeski (przewodniczący), I. Bobrówna, C. Pawłowski, W. Pogorzelski, E. Stenz. — Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 26. X. 1925 do 6. IV. 1926. — Zarząd: W. Werner (przewodniczący), I. Bobrówna, C. Pawłowski, W. Pogorzelski, A. Sołtan. — Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 7. VI. 1926 do 14. XI. 1926. — Zarząd S. Ziemecki (przewodniczący), I. Bobrówna, W. Kapuściński, A. Sołtan, S. Szczeniowski. — Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 15. XI. 1926. — Zarząd: S. Ziemecki (przewodniczący), I. Bobrówna, W. Pogorzelski, J. Roliński, S. Szczeniowski. Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Lista członków Oddziału Warszawskiego w dniu 15. VI. 1928.

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. Bernhardt Witold. | 9. Daniewski Włodzimierz. |
| 2. Białoברzeski Czesław. | 10. Dąbska Marja. |
| 3. Błędowski Jan. | 11. Denizot Alfred. |
| 4. Bobrówna Irena. | 12. Dębińska Zofja. |
| 5. Broniewski Witold. | 13. Doborzyński Gustaw. |
| 6. Chełmiński Jarosław. | 14. Dobrowolska Helena. |
| 7. Ciechomski Leon. | 15. Dobrowolska Zofja. |
| 8. Czaplicki Tadeusz. | 16. Dobrowolski Antoni. |

17. Drège Wanda.
18. Drewski Karol.
19. Ehrenfeucht Jan.
20. Falkowska Jadwiga.
21. Grodecki Paweł.
22. Grotowski Marjan.
23. Grzybowski Jan.
24. Gutkowski Tadeusz.
25. Hłasek Stefan.
26. Hufnagel Leon.
27. Infeld Leopold.
28. Iwanowski Antoni.
29. Jabłoński Aleksander.
30. Jędrzejowski Henryk.
31. Jeżewski Henryk.
32. Kalinowski Stanisław.
33. Kapuściński Władysław.
34. Karpowicz Antoni.
35. Kasperowicz Witold.
36. Kessel Witold.
37. Kępiński Felicjan.
38. Klecki Leon.
39. Knechowicz Jan.
40. Koziański Ludwik.
41. Kramsztyk Józef.
42. Kruczek Sylwin.
43. Kulczycki Stefan.
44. Lachs Hilary.
45. Liana Franciszek.
46. Łoziński Władysław.
47. Macewicz Piotr.
48. Majewska Marja.
49. Majewski Witold.
50. Makólski Józef.
51. Manczarski Aleksander.
52. Marconi Karol.
53. Mazur Józef.
54. Modzelewska Zofja.
55. Moycho Stefan.
56. Mrozowski Stanisław.
57. Neufeldowa Aniela.
58. Paczóska Lucjan.
59. Pawłowski Cezary.
60. Piekara Arkadiusz.
61. Pieńkowski Stefan.
62. Pogorzelska Jadwiga.
63. Pogorzelski Witold.
64. Pożaryski Mieczysław.
65. Pronerowa Marja.
66. Przeborski Antoni.
67. Rauszer Żdzisław.
68. Roliński Józef.
69. Roman Juljan.
70. Rotszajnowa Zofja.
71. Rybka Eugenjusz.
72. Sachs Stanisław.
73. Sadzewiczowa Zofja.
74. Sierakowska Aniela.
75. Soltan Andrzej.
76. Stenz Edward.
77. Świętosławski Wojciech.
78. Szczeniowski Szczepan.
79. Szulc Kazimierz.
80. Wasutyńska Irena.
81. Wąsik Józef.
82. Werner Waclaw.
83. Wertenstein Ludwik.
84. Wertensteinowa Matylda.
85. Weryha Aleksander.
86. Wiśniewski Feliks Joachim.
87. Wolfke Mieczysław.
88. Wołowska Zofja.
89. Wyczałkowski Jan.
90. Wysocka Julja.
91. Zagrodzki Feliks.
92. Zborowski Piotr.
93. Ziemecki Stanisław.
94. Zienkowski Franciszek.

• *Oddział Lwowski.*

Na posiedzeniach Oddziału Lwowskiego wygłoszono następujące referaty:

1. 17. I. 1925, W. Gorzechowski.—Sprawozdanie z II-go Zjazdu Fizyków Polskich w Krakowie. — Cz. Reczyński. — O reakcji chemicznej w łuku elektrycznym.
2. 28. II. 1925, T. Kuczyński, — Koagulacja przez wstrząsy i drgania.
3. 28. III. 1925, W. Gorzechowski. — O reakcjach aktywnego azotu.
4. 25. IV. 1925, Z. Fuchs. — Efekt Magnusa jako podstawa teorii statku Flettnera.
5. 23. V. 1925, W. Jakób. — O reakcji fotochemicznej w solach molibdenowo - mrowkowych. — W. Gorzechowski. — O nowych pracach Astona.
6. 20. VI. 1925, K. Gostkowski. — Badania własne nad spadkiem napięcia w elektrolitach.
7. 5. XI. 1925, T. Malariski. — O elektryzowaniu się wody rozpylanej, zaprawianej elektrolitami.
8. 26. XI. 1925, S. Loria. — Pracownie i praca naukowa w Ameryce, cz. I.
9. 3. XII. 1925, S. Loria. — Pracownie i praca naukowa w Ameryce, cz. II.
10. 17. XII. 1925, M. Pawłow. — Nowoczesne metody otrzymywania próżni.
11. 18. III. 1926, M. Huber. — W stulecie teorii sprężystości.
12. 22. IV. 1926, Z. Klemensiewicz. — O teorii elektrolitów Debye'a.
13. 27. V. 1926, W. Jakób. — O uzupełnieniach układu perjodycznego pierwiastków. — M. Pawłow. — O pompie molekularnej Holwecka.
14. 10. VI. 1926, K. Gostkowski. — O magnetonie Bohra.
15. 3. XI. 1926, W. Podlacha. — Spółczesny stan badań nad zorzą polarną.
16. 3. XII. 1926, T. Kuczyński. — Równanie izotermy adsorpcji.
17. 11. I. 1927, T. Malariski. — O badaniach teoretycznych i doświadczalnych nad emisją elektronów przez żarzące się ciała.
18. 3. III. 1927, S. Loria. — Geneza dubletów w widmie roentgenowskim i w widmach optycznych.
19. 4. III. 1927, S. Loria. — Geneza dubletów w widmie roentgenowskim i w widmach optycznych (dokończenie).

20. 12. V. 1927, Z. Fuchs. — Getynga, jako środowisko aerodynamiczne.

21. 17. XI. 1927, T. Kuczyński. — Studja nad emulsjami ropnemi. — Z. Klemensiewicz. — Wrażenia z podróży do kilku pracowni zagranicznych.

22. 1. XII. 1927, T. Malariski. — W dziesiątą rocznicę zgonu Marjana Smoluchowskiego. Jego teoria wahań gęstości gazu, teoria ruchu Browna, molekularno-kinetyczne objaśnienie drugiej zasady termodynamiki.

23. 2. V. 1928, K. Leistner. — O metodach pomiarów promieni Roentgena ze szczególnem uwzględnieniem metody jonometrycznej przy pomocy jonometru profesora Wulfa.

24. 5. V. 1928, K. Leistner. — a) O badaniach struktury metali przy pomocy promieni Roentgena. b) Sprawozdanie z I Kongresu Roentgenologicznego Niemieckiego Towarzystwa Metalurgów.

Skład Zarządu i Komisji Rewizyjnej Oddziału Lwowskiego był następujący:

Od 23. I. 1926 do 10. I. 1927:—Zarząd: Z. Klemensiewicz (przewodniczący), K. Gostkowski, S. Loria, S. Mrazek. — Komisja Rewizyjna: K. Czajkowski, T. Kuczyński i K. Strutyński.

Od 11. I. 1927 do 8. II. 1928. — Zarząd: Cz. Reczyński (przewodniczący), K. Gostkowski, S. Loria, H. Reguński. — Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 9. II. 1928. — Zarząd: T. Malariski (przewodniczący), Ł. Dorosz, K. Gostkowski, Z. Klemensiewicz. — Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Lista członków Oddziału Lwowskiego w d. 15. VI. 1928.

- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| 1. Aulich Witold. | 13. Jakób Wiktor. |
| 2. Balówna Zofja. | 14. Jaskólski Tadeusz. |
| 3. Czajkowski Karol. | 15. Klemensiewicz Zygmunt. |
| 4. Dębicki Józef. | 16. Klemensiewiczowa Stefanja. |
| 5. Dorosz Łukasz. | 17. Kalaunbrennerowa Jadwiga. |
| 6. Dziedzicki Mikołaj. | 18. Kawa Józef. |
| 7. Fryze Stanisław. | 19. Konopacki Marjan. |
| 8. Fuchs Zygmunt. | 20. Krzysik Zofja. |
| 9. Golczewski Kajetan. | 21. Krzyżanowski Kazimierz. |
| 10. Gostkowski Kazimierz. | 22. Kuczyński Tadeusz. |
| 11. Hirniak Juljan. | 23. Leśniewski Wacław. |
| 12. Huber Maksymilian. | 24. Lichtenberg Władysław. |

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 25. Loria Stanisław. | 40. Regulski Henryk. |
| 26. Łańcucki Marjan. | 41. Rubinowicz Wojciech. |
| 27. Łomnicki Antoni. | 42. Schmidt Witold. |
| 28. Maksymowicz Adam. | 43. Strojny Tadeusz. |
| 29. Malarski Tadeusz. | 44. Strutyński Kazimierz. |
| 30. Masłowski Kazimierz. | 45. Szymkiewicz Dezydery. |
| 31. Miłulowicz Jerzy. | 46. Śliwa Ferdynand. |
| 32. Mrazek Stanisław. | 47. Tenczyn Emil. |
| 33. Napadjewiczówna Zofja. | 48. Turkiewicz Eugenjusz. |
| 34. Nikliborc Jan. | 49. Turnau Marja. |
| 35. Pawłow Michał. | 50. Wajda Michał. |
| 36. Pilat Stanisław. | 51. Witkiewicz Roman. |
| 37. Probulski Władysław. | 52. Zakrzewski Ignacy. |
| 38. Puchalik Marjan. | 53. Zawirski Zygmunt. |
| 39. Reczyński Czesław. | 54. Żółciński Jan. |

Oddział Wileński.

Na posiedzeniach Oddziału Wileńskiego wygłoszono następujące referaty:

1. 15. II. 1924, W. D z i e w u l s k i. — O termicznej jonizacji i jej zastosowaniu do astrofizyki.
2. 2. XI. 1924, J. P a t k o w s k i. — O rozpraszaniu światła w gazach (prace Strutta).
3. 5. III. 1925, W. S t a s z e w s k i. — O wirujących cylindrach, używanych jako żagle.
4. 11. II. 1926, S. P a s z k i e w i c z. — Wspomnienie pośmiertne o ś. p. J. J a n k o w s k i m. — H. N i e w o d n i c z a ń s k i. — Demonstracja lampy łukowej rtęciowej prostej konstrukcji. — W. S t a s z e w s k i. — Demonstracja przyrządów a) do mierzenia przyśpieszenia siły ciężkości, b) do pokazów ruchu falowego cieczy.
5. 23. II. 1926, J. W e y s s e n h o f f. — Powtórzenie przez M i l l e r a na Mount Wilson doświadczenia Michelsona - M o r l e y a.
6. 17. III. 1927, A. D m o c h o w s k i. — Demonstracja dynamometrów maksymalnych własnej konstrukcji. — J. W e y s s e n h o f f. — O zderzeniach drobin gazu ze ściankami.
7. 1. III. 1928, J. W e y s s e n h o f f. — O nowym rozwoju teorii kwantów.

Pozatem wygłoszono na posiedzeniach Koła Uniwersyteckiego 53 referaty.

Skład Zarządu i Komisji Rewizyjnej Oddziału Wileńskiego był następujący:

Od 15. II. 1924 do 4. III. 1925. — Zarząd: W. Dziewulski (przewodniczący), J. Kadenacy, J. Patkowski, J. Weyssenhoff, B. Zapaśnik. — Komisja Rewizyjna: W. Staniewicz, J. Żelski.

Od 5. III. 1925 do 22. II. 1926. — Zarząd: J. Patkowski (przewodniczący), A. Dmochowski, W. Dziewulski, J. Kadenacy, B. Zapaśnik. — Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 23. II. 1926 do 16. III. 1927. — Zarząd: J. Weyssenhoff (przewodniczący), A. Dmochowski, H. Niewodniczański, J. Patkowski, B. Zapaśnik. Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 17. III. 1927 do 29. II. 1928. — Zarząd: B. Zapaśnik (przewodniczący), A. Dmochowski, W. Dziewulski, J. Hrynkiewicz, J. Patkowski. Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Od 1. III. 1928. — Zarząd: W. Dziewulski (przewodniczący), A. Dmochowski, J. Hrynkiewicz, J. Kadenacy, W. Staszewski, J. Weyssenhoff, B. Zapaśnik. Komisja Rewizyjna: bez zmian.

Lista członków Oddziału Wileńskiego w dn. 15. VI. 1928.

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1. Bekier Edward. | 14. Matulewicz Konstanty. |
| 2. Cukierman Aleksander. | 15. Niewodniczański Henryk. |
| 3. Cynk Bolesław. | 16. Paszkiewicz Stanisław. |
| 4. Dmochowski Aleksander. | 17. Patkowski Józef. |
| 5. Dziewulski Wacław. | 18. Rudnicki Juljusz. |
| 6. Dziewulski Władysław. | 19. Staniewicz Wiktor. |
| 7. Hłasko Marjan. | 20. Staszewski Wacław. |
| 8. Hrynkiewicz Józef. | 21. Turkowska Jadwiga. |
| 9. Kadenacy Jan. | 22. de Walden Stefan. |
| 10. Kempisty Stefan. | 23. Weyssenhoff Jan. |
| 11. Kowal Jan. | 24. Zapaśnik Bronisław. |
| 12. Kowalczewski Mieczysław. | 25. Żelski Jan. |
| 13. Łukaszewicz Jeremi. | |

Oddział Poznański.

Na posiedzeniach Oddziału Poznańskiego wygłoszono następujące referaty:

1. 23. X. 1924, T. Pęczalski i A. Launert. — O szybkości cementacji miedzi w rozmaitych temperaturach.

2. 15. XII. 1924, W. Smosarski. — O równowadze wody, rozpylonej w atmosferze.

3. 25. V. 1925, T. Pęczalski. — Adsorpcja i cementacja w metalach. — T. Pęczalski i G. Mokrzycki. — Metoda wykrywania związków chemicznych w łukach elektrycznych.

4. 14. XII. 1925, S. Kalandyk i L. Kozłowski: — Widmo strontu w gazach wybuchających. — A. Launert. — Cementacja metali mieszaninami soli. — T. Pęczalski. — Cementacja metali w parach soli.

5. 15. III. 1926, W. Smosarski. — Pomiary elektryczności atmosferycznej w Poznaniu.

6. 22. III. 1926, T. Jeż. — Emisja elektronów z rozżarzonej platyny w atmosferze jodu. — S. Sławiński. — Przewodnictwo elektrolitu, zawierającego rozproszone kuleczki dielektryku.

7. 3. III. 1927, L. Kozłowski. — Zjawisko stroboskopowe przy zmianie częstotliwości.

8. 28. III. 1927, W. Smosarski. — O polaryzacji światła nieba. — L. Kozłowski. — O możliwości analizy drgań wysokiej częstotliwości.

9. 27. VI. 1927, W. Kuczyński. — Z badań nad szybkością rozpuszczania technicznego glinu. — S. Kalandyk i T. Tucholski. — Widmo wybuchowe żelaza i miedzi. — T. Pęczalski. — Działanie par soli na meta e. — L. Kozłowski. — Nowy typ generatora lampowego do pomiarów przewodnictwa elektrolitów.

10. 11. X. 1927, W. Smosarski. — O zjawiskach zmrokowych. — T. Pęczalski. — Teoria subelektronów.

11. 12. VI. 1928, S. Kalandyk. — Emisja elektryczności z rozżarzonych metali w atmosferze jodu. — J. Cichocki. — O przewodnictwie elektrycznym niektórych soli i ich par. — M. Rajewski. — Pole elektromagnetyczne w pobliżu oscylatora. — J. Cepuch. — Zjawiska tryczne przy rozciąganiu drutu miedzianego.

Pozatem Oddział Poznański odbył 11 posiedzeń dyskusyjnych oraz zorganizował następujące odczyty publiczne:

1. 17. XII. 1924, T. Pęczalski. — O radzie.

2. 22. XI. 1925, T. Pęczalski. — O fabrykacji sztucznego złota.

3. 13. V. 1927, P. Langevin. — Sur les ondes acoustiques.

W. Ślebodziński wygłosił dla członków Oddziału cztery odczyty o mechanice falowej.

Skład Zarządu Oddziału Poznańskiego był następujący:

Od 1924 do 2. III. 1927, T. Pęczalski (przewodniczący) J. Huss, J. Orłowski.

Od 3. III. 1927 do 6. II. 1928, S. Kalandyk (przewodniczący),
J. Huss, J. Orłowski.

Od 7. II. 1928, W. Smosarski (przewodniczący), J. Huss, J. Orłowski.

Lista członków oddziału Poznańskiego w dn. 15. VI. 1928.

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1. Gałęcki Antoni. | 7. Miłobędzki. |
| 2. Glixelli Stanisław. | 8. Orłowski Józef. |
| 3. Huss. | 9. Pęczalski Tadeusz. |
| 4. Kalandyk Stanisław. | 10. Smosarski Władysław. |
| 5. Kozłowski L. | 11. Ślebodziński Władysław. |
| 6. Lubieniecka Marta. | |

ACTIVITÉ

de la Société Polonaise de Physique dans la période du 30 septembre 1924 au 1 octobre 1928¹⁾.

Le conseil de la Société, élu le 26. IX. 1926 par l'assemblée Générale, comprend: MM. S. Pieńkowski (Président), W. Natanson (Vice-Président), Cz. Białobrzski, W. Pogorzelski, A. Sołtan, W. Werner.

III-ème Congrès de Physiciens Polonais.

Ce congrès s'est réuni à Lwów le 26—29. IX. 1926. On a présenté les communications suivantes:

1. S. Pieńkowski (Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie). — Sur la durée d'extinction de la fluorescence des vapeurs de mercure en distillation.

2. M. Asterblum (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur la durée d'extinction de la luminescence des vapeurs de mercure.

3. H. Niewodniczański (Inst. Phys. Univ. Wilno). — Sur la fluorescence des vapeurs de mercure.

4. S. Szczeniowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur le rendement de la fluorescence.

5. A. Jabłoński (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — La distribution des intensités dans le spectre de fluorescence.

6. W. Bernhardt (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Conditions d'apparition de la luminescence retardée dans l'air.

7. M. Pietruszyńska (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Recherches sur la luminescence retardée de l'air.

8. M. Huber (Ecole Polytechnique de Lwów). — Rapport sur le Congrès de Mécanique Appliquée à Zürich.

9. Cz. Białobrzski (Inst. Phys. Theor. Univ. Vars.). — Sur la pénétration des ondes dans la matière.

¹⁾ V. Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique vol. I, p. 5, vol. II, fasc. III, p. 42 et vol. II, fasc. IV, p. 52.

10. L. Infeld. — Sur les corps dits solides et sur les principaux appareils de mesure dans la physique classique et dans la théorie de la relativité.

11. L. Wertenstein (Laboratoire de Radiologie de la Société Scientifique de Varsovie).—Remarques sur la théorie de la pompe à condensation.

12. T. Gutkowski. — Verres correcteurs pratiquement stigmatiques.

13. W. Kessel (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Procédés de nettoyage de la surface du quartz.

14. A. Sołtan et S. Szczeniowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.) Caractéristique de sensibilité des plaques *Alfa*.

15. V. Henri (Zürich).—Sur les spectres d'absorption de quelques corps organiques.

16. Cz. Reczyński et M. Dziejicki (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Sur les specters de mercure.

17. M. Dziejicki (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów.). — Sur la formation et le spectre d'hydrure de mercure.

18. A. Sołtan (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Conditions de la formation d'hydrure de mercure.

19. M. Pawłow (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Sur la réaction chimique accompagnant les décharges électriques dans les gaz.

20. K. Masłowski et H. Regulski (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Sur la réaction chimique dans l'arc au zinc.

21. W. Kapuściński (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — La fluorescence des vapeurs de cadmium.

22. W. Ehrenfeucht (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur la fluorescence et le rayonnement de résonance des vapeurs de sélénium.

23. J. Pogorzelska (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur le rayonnement de résonance des vapeurs de tellure.

24. I. Bóbr (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.) — L'analyse aux rayons X des changements dans les émulsions photographiques.

25. M. Jeżewski (Ecole des Mines, Cracovie). — Sur l'anisotropie électrique des liquides cristallins.

26. A. Piekara (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Recherches sur la constante diélectrique des émulsions.

27. W. Werner (Laboratoire de Cryogénie à Leyde). — Mesures de la constante diélectrique aux basses températures.

28. K. Zakrzewski (Inst. Phys. Univ. Cracovie). — Travaux de l'Institut de Physique de l'Université de Cracovie.

29. H. Mierzejewski (Ecole Polyt. Varsovie). — Sur les déformations permanentes des métaux plastiques.

30. T. Malarski (Ecole Polyt. Lwów). — Recherches sur l'électrisation de l'eau pulvérisée pure et des solutions aqueuses.

31. R. Gostkowski (Inst. Phys. Univ. Lwów). — Recherches sur la chute de potentiel dans les électrolytes.

32. A. Weryha (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — La structure des amalgames d'or, d'argent et de cuivre.

33. A. B. Dobrowolski et J. Wąsik. — Le mouvement de l'air et de l'eau sur les irrégularités du terrain.

34. E. Stenz. — Mesures du rayonnement solaire sur l'Océan Atlantique.

35. W. Smosarski (Univ. Poznań). — Sur les mesures de l'électricité atmosphérique à Poznań.

36. J. Żółciński. — L'influence de la lumière sur le terreau.

37. J. Żółciński. — Nouvelles données physico-chimiques sur les changements de coloration des matières colorantes organiques.

38. A. Denizot (Univ. Poznań). — Sur une relation générale entre la chaleur spécifique des éléments et la température.

39. W. Gorzechowski (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Sur la dissociation de l'azote.

IV-ème Congrès de Physiciens Polonais.

Ce congrès s'est réuni à Wilno le 29. IX.—1. X. 1928. On a présenté les communications suivantes:

1. Cz. Reczyński, M. Dziejicki et J. Kawa (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Sur le mécanisme de l'arc au mercure.

2. J. Kawa (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Mesures calorimétriques et électriques dans l'arc au mercure.

3. S. Pieńkowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Une bande d'hydrure de mercure peu stable.

4. H. Jeżewski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur des nouvelles bandes d'hydrure de mercure dans l'ultraviolet.

5. S. Mrozowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Spectres émis par les molécules de mercure.

6. S. Mrozowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Chaleur de dissociation des molécules de mercure.

7. H. Niewodniczański (Inst. Phys. Univ. Wilno). — Sur la fluorescence des vapeurs de mercure non saturées.

8. S. Pieńkowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Fluorescence des atomes de mercure excités électriquement.

9. S. Pieńkowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Le caractère du retard de la fluorescence verte des vapeurs de mercure.

10. K. Narkiewicz-Jodko (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur l'excitation dans la luminescence retardée des vapeurs de mercure.
11. A. Jabłoński (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur la dissociation optique des molécules de cadmium.
12. H. Niewodniczański (Inst. Phys. Univ. Wilno). — L'influence du champ magnétique sur la fluorescence des vapeurs de mercure.
13. H. Jeżewski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—Les conditions d'apparition des raies de série d'ordre élevé dans le spectre de mercure.
14. S. Kalandyk (Univ. Poznań). — Emission de l'électricité par des métaux incandescents dans une atmosphère d'iode.
15. S. Szczeniowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — La réflexion sélective d'électrons par les cristaux.
16. St. Ziemecki (Varsovie). — L'excitation de la luminescence des corps solides par des électrons lents.
17. W. Daniewski (Varsovie). — Ozonisation par des courants alternatifs de haute fréquence.
18. Cz. Reczyński (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów).—Recherches actuelles des laboratoires de physique en Allemagne.
19. Cz. Reczyński (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów), — L'enseignement supérieur de la physique en Allemagne.
20. A. Piekara (Rydzyna). — Remarques sur le système actuel d'enseignement supérieur.
21. K. Zakrzewski (Inst. Phys. Univ. Cracovie). — Sur la réfraction et l'absorption des ondes électriques dans les électrolytes.
22. M. Jeżewski (Ecole des Mines, Cracovie). — L'influence du champ électrostatique sur la constante diélectrique des corps dans la phase nématique.
23. M. Jeżewski (Ecole des Mines, Cracovie). — Sur l'anisotropie diélectrique des liquides nématiques dans un champ magnétique.
24. Cz. Białobrzęski (Inst. Phys. Théor. Univ. Vars.). — Sur les fluctuations d'émission et d'absorption du rayonnement.
25. L. Infeld (Varsovie). — Electricité et gravitation.
26. Wł. Kuczer (Lwów). — Quelques exemples de dualisme en géométrie et en physique.
27. J. Roliński (Ecole Polyt. Vars.). — Recherches sur l'association dans les diélectriques liquides.
28. A. Piekara (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—L'influence du degré de dispersion sur la constante diélectrique des émulsions.
29. S. Rozental (Cracovie). — Recherches sur la constante diélectrique du soufre surfondu et de quelques solutions de soufre.

30. L. S. Ornstein, J. G. Eymers et W. Kapuściński (Utrecht).—Mesures d'intensité dans le second spectre d'hydrogène.
31. L. Wertenstein (Laboratoire de Radiologie de la Société Scientifique de Varsovie).—Essais d'accélération de la transformation du thorium en radiothorium.
32. L. Wertenstein (Lab. Radiol. Soc. Sc. de Vars.). — Sur le recul β .
33. C. Pawłowski (Institut du Radium, Paris). — Les rayons H naturels.
34. J. Kawa (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — Procédé pratique pour la mesure du vide.
35. M. Majewska (Inst. Phys. Exep. Univ. Vars.). — Luminescence retardée dans l'étincelle.
36. S. Pieńkowski (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—Diagrammes du bois aux rayons X .
37. Z. Dębńska (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—La structure des couches métalliques minces.
38. I. Bóbr (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Recherches sur la solarisation.
39. Z. Mizgier (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Sur la structure de la lublinité.
40. A. Sołtan (Laboratoire de Recherches Physiques sur les Rayons X , Paris.)—Recherches spectrographiques dans le domaine intermédiaire.
41. W. Dzięwulski (Inst. Phys. Univ. Wilno). — Sur la réflexion de la lumière par des miroirs ferromagnétiques.
42. A. Cukierman (Inst. Phys. Univ. Wilno). — Phénomènes d'électroosmose dans le dioxyde de carbone liquide.
43. J. Hryniewicz (Inst. Phys. Univ. Wilno).—Sur la vitesse d'évaporation du mercure en fonction de la température.
44. B. Cynk (Inst. Phys. Univ. Wilno). — La dispersion de la lumière par le bromure de méthyle.
45. M. Łańcucki (Inst. Phys. Ecole Polyt. Lwów). — L'absorption de l'azote dans les lampes à filament de tungstène.
46. J. Starkiewicz (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.) — Changements de la photoluminescence des corps pendant le passage à l'état vitreux.
47. J. Starkiewicz (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — L'influence de la longueur d'onde excitatrice sur le spectre de photoluminescence.
48. M. Moraczewska (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—Spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur de sélénium.

49. B. Schmidt (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—Nouvelle série de résonance des vapeurs de sélénium.

50. L. Natanson (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.). — Distribution des intensités dans le spectre de résonance du tellure.

51. W. Kessel (Inst. Phys. Exp. Univ. Vars.).—Séries de résonance de la vapeur de tellure.

Les communications suivantes ont été faites aux séances des sections de la Société.

Section de Varsovie.

1. 16. VI. 1924, K. Jabłczyński. — Sur la coagulation des colloïdes.

2. 20. X. 1924, M. Wolfke. — La constante diélectrique de l'hélium liquide et de l'hydrogène liquide et solide.

3. 1. XII. 1924, T. Oryng. — La définition physique de la couleur.

4. 19. I. 1925, L. Wertenstein. — a) Sur la conductibilité thermique de la vapeur de mercure. b) Remarques sur les pompes à condensation.

5. 2. II. 1925, L. Wertenstein. — Sur l'effet Compton.

6. 16. III. 1925, J. Plebański. — La technique du vide élevé.

7. 30. III. 1925, J. Dobrzański. — Sur la scintillation et un nouveau type de phosphoroscope.

8. 4. V. 1925, L. Wertenstein — Sur les laboratoires de recherches à Paris et à Cambridge.

9. 18. V. 1925, K. Jabłczyński et F. J. Wiśniewski. — L'équilibre des électrolytes. — E. F. Volochine. — Sur la structure des noyaux atomiques.

10. 15. VI. 1925, E. Stenz. — Contribution à la théorie de l'actinomètre.

11. 26. X. 1925, W. Werner. — Recherches sur la constante diélectrique aux basses températures.

12. 7. XII. 1925, G. Doborzyński. — La théorie de la relativité et les expériences de Miller.

13. 11. I. 1926, M. Wolfke. — Rapport sur la manifestation en l'honneur de Lorentz.

14. 25. I. 1926, T. Gutkowski. — Problème des verres correcteurs.

15. 8. II. 1926, S. Kulczycki. — La théorie de la relativité générale et les expériences de Miller.

16. 1. III. 1926, J. Weyssenhoff. — Quelques remarques sur la définition de la force et sur les principes de la dynamique.

17. 15. III. 1926, W. Kapuściński. — Sur la fluorescence de la vapeur de cadmium.

18. 26. IV. 1926, E. Stenz. — Sur la répartition des intensités dans le spectre solaire sur l'Océan Atlantique. — S. Szczeniowski. — Sur le rendement de la fluorescence.

19. 10. V. 1926, L. Infeld. — Sur les mesures d'espace et de temps dans la physique classique et dans la théorie de la relativité.

20. 31. V. 1926, W. Werner. — La conductibilité électrique des métaux aux basses températures.

21. 7. VI. 1926, M. Wolfke. — La structure spatiale du rayonnement.

22. 14. VI. 1926, E. Darmois. — Recherches récentes sur la dissymétrie moléculaire.

23. 18. X. 1927, H. Jędrzejowski. — a) L'obtention de surfaces actives de RaB et RaC . b) L'action des rayons du radium sur certaines cellules organiques. — L. Wertenstein. — Sur les recherches expérimentales au Cavendish Laboratory.

24. 25. XI. 1926, W. Świątosłowski. — Les lois concernant la désintégration des éléments et l'hypothèse du neutron. — M. Wolfke. — Sur la transformation de l'hydrogène en hélium.

25. 6. XII. 1926, S. Szczeniowski. — La nouvelle mécanique des quanta.

26. 13. XII. 1926, W. Kessel. — Nouvelles méthodes de la technique du vide. — S. Loria. — Impressions de séjour en Amérique.

27. 17. I. 1927, S. Szczeniowski. — La mécanique ondulatoire. — M. Wolfke. — a) La transformation de l'hydrogène en hélium et le second spectre de l'hydrogène. b) Nouvelle méthode pour l'étude du mécanisme de la luminescence des atomes de mercure.

28. 31. I. 1927, W. Rubinowicz. — La nouvelle mécanique des quanta. — I. Bóbr. — Un nouveau tube de Coolidge pour les rayons cathodiques.

29. 10. II. 1927, M. Pożaryski. — Sur la télévision au moyen de la télégraphie sans fil. — H. Herszfkinkel. — Sur la possibilité de découverte de cinq éléments inconnus au moyen des rayons X.

30. 21. II. 1927, S. Loria. — Sur les spectres ultraviolets des éléments.

31. 23. II. 1927, S. Loria. — L'enseignement de la physique aux universités et aux collèges en Amérique.

32. 14. III. 1927, C. Witoszyński. — Sur les problèmes de l'aérodynamique expérimentale et sur l'Institut d'Aérodynamique à Varsovie. — W. Werner. — Sur la solidification de l'hélium.

33. 4. IV. 1927, H. Mierzejewski. — Applications des mé-

thodes interférentielles aux mesures techniques. — A. Dorabialska. Sur la chaleur de rayonnement du radium et du radiothorium.

34. 16. V. 1927, M. Wolfke. — Mesure de la constante diélectrique de l'hélium liquide.

35. 18. IX. 1927, K. Fajans. — Sur les électrolytes concentrés.

36. 17. X. 1927, L. Wertenstein. — Nouvelle méthode de détermination du volume d'un curie de radon.

37. 24. X. 1927, H. Jędrzejowski. — La détermination de la charge des rayons α émis par un gramme de radium en une seconde.

38. 7. XI. 1927, démonstration de la nouvelle installation de haute tension constante de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

39. 21. XI. 1927, A. Piekara. — La constante diélectrique des émulsions en fonction du degré de dispersion. — Démonstration d'un petit transformateur pour tubes Coolidge.

40. 12. XII. 1927, M. Wolfke. — Nouvelle confirmation de l'existence de deux états allotropiques de l'hélium liquide. — Cz. Biało-brzeski. — La constitution interne du soleil et des étoiles, [première partie.

41. 16. I. 1928, Cz. Biało-brzeski. — La constitution interne du soleil et des étoiles, deuxième partie.

42. 23. I. 1928, Cz. Biało-brzeski. — La constitution interne du soleil et des étoiles, troisième partie.

43. 6. II. 1928, L. Wertenstein. — La nouvelle théorie de Rutherford de la structure du noyau atomique.

44. 20. II. 1928, H. Jędrzejowski. — Les phénomènes radioactifs et leur rapport avec la géologie.

45. 19. III. 1928, L. Wertenstein. — Démonstration d'une anomalie dans la conductibilité thermique des gaz fortement raréfiés. — A. Sołtan. — Recherches sur les rayons X de très grande longueur d'onde.

46. 30. IV. 1928, M. Pożaryski. — Sur les champs magnétiques très intenses. — J. Wyczalkowski. — Les changements qu'on devrait apporter dans l'enseignement de la physique.

47. 21. V. 1928, J. Tykociński — Tykociner. — a) Sur la sélection des rayons atomiques. b) Méthodes d'étude des ultra-sons dans les gaz et leurs applications.

48. 4. VI. 1928, S. Mrozowski. — Sur certaines propriétés de l'hydrogène atomique.

Section de Lwów.

1. 17. I. 1925, W. Gorzechowski. — Rapport du II-e Congrès des Physiciens Polonais à Cracovie. — Cz. Reczyński. — Sur la réaction chimique dans l'arc électrique.

2. 28. II. 1925, T. Kuczyński. — La coagulation par les vibrations.

3. 28. III. 1925, W. Gorzechowski. — Sur la réaction de l'azote activé.

4. 25. IV. 1925, Z. Fuchs. — L'effet de Magnus comme bases de la théorie du navire de Flettner.

5. 23. V. 1925, W. Jakób. — Sur la réaction photochimique dans les sels molybdéno-formiques. — W. Gorzechowski. — Les nouveaux travaux d'Aston.

6. 20. VI. 1925, K. Gostkowski. — Recherches sur la chute de tension dans les électrolytes.

7. 5. XI. 1925, T. Malarski. — Sur l'électrisation de l'eau pulvérisée additionnée d'électrolytes.

8. 26. XI. 1925, S. Loria. — Les laboratoires et le travail scientifique en Amérique, première partie.

9. 3. XII. 1925, S. Loria. — Les laboratoires et le travail scientifique en Amérique, seconde partie.

10. 17. XII. 1925, M. Pawłow. — Les moyens actuels pour l'obtention du vide.

11. 18. III. 1926, M. Huber. — Le centenaire de la théorie de l'élasticité.

12. 22. IV. 1926, Z. Klemensiewicz. — Sur la théorie des électrolytes de Debye.

13. 27. V. 1926, W. Jakób. — Sur le système périodique. — M. Pawłow. — Sur la pompe moléculaire Holweck.

14. 10. VI. 1926, K. Gostkowski. — Sur le magnéton de Bohr.

15. 3. XI. 1926, W. Podlacha. — L'état actuel des recherches sur l'aurore boréale.

16. 3. XII. 1926, T. Kuczyński. — L'équation de l'isotherme d'adsorption.

17. 11. I. 1927, T. Malarski. — Recherches théoriques et expérimentales sur l'émission thermionique.

18. 3. III. 1927, S. Loria. — Sur l'origine des doublets dans les spectres de rayons X et dans les spectres optiques.

19. 4. III. 1927, S. Loria. — Sur l'origine des doublets dans les spectres de rayons X et dans les spectres optiques (suite et fin).

20. 12. V. 1927, Z. Fuchs. — Göttingen comme centre de recherches aérodynamiques.

21. 17. XI. 1927, T. Kuczyński. — Recherches sur les émulsions de pétrole. — Z. Klemensiewicz, — Les laboratoires de physique et de chimie à l'étranger. Quelques impressions de voyage.

22. 1. XII. 1927, T. Malarski. — M. Smoluchowski et ses théories. Dixième anniversaire de sa mort. La théorie des fluctuations de la densité des gaz, la théorie du mouvement brownien, l'établissement du second principe de la thermodynamique du point de vue de la théorie cinétique des gaz.

23. 2. V. 1928, K. Leistner. — Sur l'ionomètre de Wulf et sur la méthode ionométrique de mesure des rayons X.

24. 5. V. 1928, K. Leistner. — a) Sur la radiométagraphie. b) Rapport sur le premier Congrès Radiométagraphique de l'Association des Métallurgistes Allemands.

Section de Wilno.

1. 15. II. 1924, W. Dziejulski. — Sur l'ionisation thermique et ses applications en astrophysique.

2. 2. II. 1924, J. Patkowski. — La diffusion de la lumière par les gaz (travaux de Strutt).

3. 5. III. 1925, W. Staszewski. — Les cylindres tournants employés à la place de voiles.

4. 11. II. 1926, S. Paszkiewicz. — Eloge funèbre de J. Janowski. — H. Niewodniczański. — Démonstration d'une lampe à mercure. — W. Staszewski. — Démonstration d'appareils: a) pour la mesure de l'intensité de la gravitation, b) pour la mise en évidence de la propagation des ondes dans les liquides.

5. 23. II. 1926, J. Weyssenhoff. — La répétition par Miller des expériences de Michelson et de Morley.

6. 17. III. 1927, A. Dmochowski. — Démonstration de dynamomètres. — J. Weyssenhoff. — Sur les chocs des molécules d'un gaz avec les parois du récipient.

7. 1. III. 1928, J. Weyssenhoff. — Sur les nouveaux développements de la théorie des quanta.

Section de Poznań.

1. 23. X. 1294, T. Pęczalski et A. Launert. — Sur la vitesse de cimentation du cuivre dans diverses températures.

2. 15. XII. 1924, W. Smosarski. — Sur l'équilibre de l'eau pulvérisée dans l'atmosphère.

3. 25. V. 1925, T. Pęczalski. — L'adsorption et la cimentation dans les métaux. — T. Pęczalski et G. Mokrzycki. — Méthode pour découvrir des combinaisons chimiques dans l'arc électrique.

4. 14. XII. 1925, S. Kalandyk et L. Kozłowski. — Le spectre d'explosion du strontium. — A. Launert. — La cimentation des métaux par des mélanges de sels. — T. Pęczalski. — La cimentation des métaux dans les vapeurs de sels.

5. 15. III. 1926, W. Smosarski. — Mesures de l'électricité atmosphérique à Poznań.

6. 22. III. 1926, T. Jez. — L'émission d'électrons par le platine incandescent dans une atmosphère d'iode. — S. Sławiński. — Conductibilité d'un électrolyte contenant des globules d'un diélectrique.

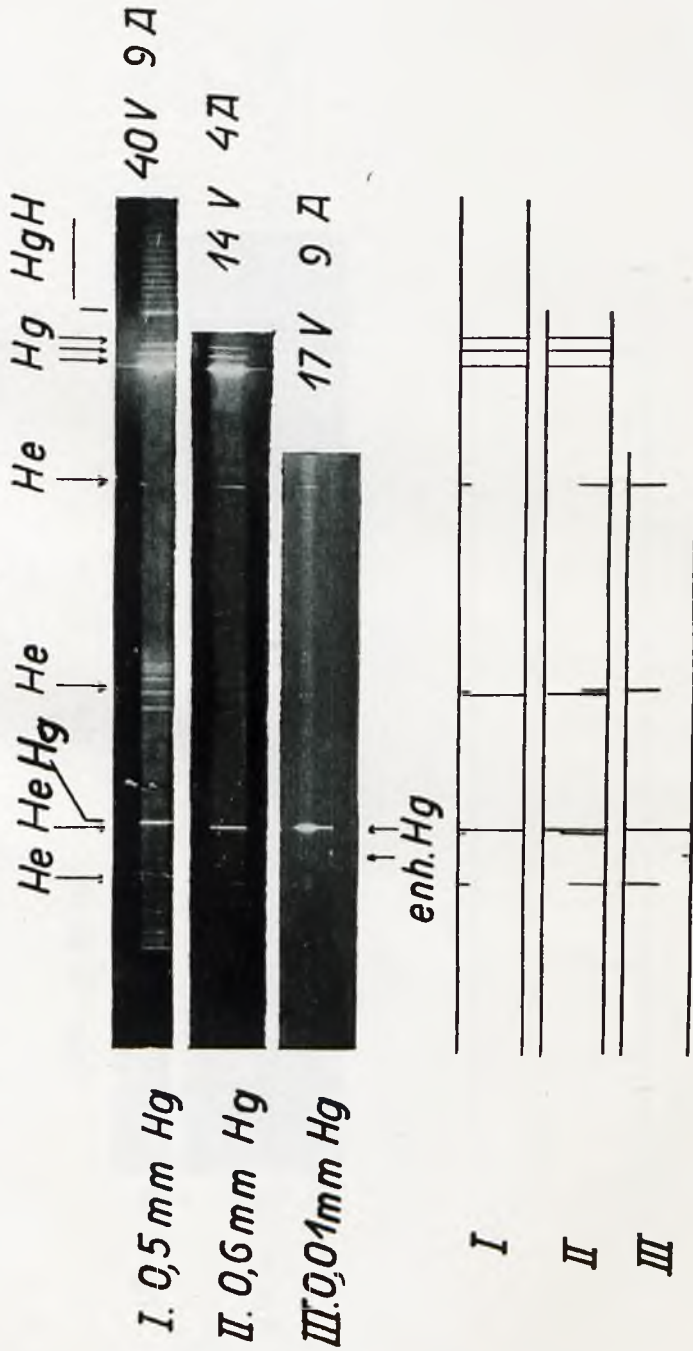
7. 3. III. 1927, L. Kozłowski. — Le phénomène stroboscopique pendant le changement de fréquence.

8. 28. III. 1927, W. Smosarski. — Sur la polarisation de la lumière du ciel. — L. Kozłowski. — Sur la possibilité de l'analyse des vibrations de haute fréquence.

9. 27. VI. 1927, W. Kuczyński. Sur la vitesse de dissolution de l'aluminium technique. — S. Kalandyk et T. Tucholski. — Le spectre d'explosion du fer et du cuivre. — T. Pęczalski. — L'action des vapeurs de sels sur les métaux. — L. Kozłowski. — Nouveau générateur à lampes cathodiques pour la mesure de la conductibilité des électrolytes

10. 11. X. 1929, W. Smosarski. — Sur les phénomènes crépusculaires. — T. Pęczalski. — La théorie du sousélectron.

11. 12. VI. 1928, S. Kalandyk. — Emission d'électricité par des métaux incandescents dans une atmosphère d'iode. — J. Cichocki. — Conductibilité électrique de quelques sels et de leurs vapeurs. — M. Rajewski. — Champ électromagnétique au voisinage de l'oscillateur. — J. Cepuch. — Phénomènes électriques accompagnant l'étirage de fils de cuivre.



Henryk Jędrzejowski.

O ugrupowaniach atomów promieniotwórczych.

Sur les groupements d'atomes radioactifs.

Sommaire.

Dans leur travail sur le recul radioactif, Russ et Makower¹⁾ ont suggéré que les groupements d'atomes radioactifs, dont l'existence vient d'être mise en évidence dans les belles expériences de Mlle Chamie²⁾, doivent jouer dans les phénomènes du recul radioactif un rôle important. Plus tard ce point de vue a trouvé un appui dans des expériences de Lawson³⁾. Dans une note récente, M. Wertenstein⁴⁾ a émis l'hypothèse que l'amélioration des conditions au recul β qu'on obtient en préparant la source par distillation s'explique probablement par la destruction des groupements d'atomes dans ce procédé.

En partant de ces points de vue je me suis proposé: 1^o d'étudier la distribution de la matière radioactive dans une source préparée par distillation; 2^o de mettre en évidence le transport des groupements d'atomes dans le phénomène du recul radioactif et 3^o d'obtenir quelques informations sur les conditions restées obscures jusqu'à présent dans lesquelles ces groupements se forment et se détruisent.

J'ai adopté la méthode photographique de Mlle Chamie, comme donnant l'avantage de constatations individuelles de groupements d'atomes. Suivant sa technique, j'activais de minces lamelles de mica que je pressais ensuite sous un poids de 10 kg environ entre deux plaques photographiques.

J'utilisais quatre modes d'activation: 1^o activation directe dans le radon pour obtenir une base de comparaison avec les autres cas; 2^o activation dans le vide par le recul α du RaB projeté dans la transformation

¹⁾ Phil Mag., 6 e série, 19, 1910, p. 100.

²⁾ Comptes rendus, 184, 1927, p. 1243; 185, 1927, p. 170 et 1277; 186, 1928, p. 838. Voir aussi Harrington, Phil. Mag., octobre 1928.

³⁾ Wien. Ber., 178, 1929, p. 795.

⁴⁾ Comptes rendus, 188, 1929, p. 1045.

du RaA ; 3^o activation dans le vide par le recul β du RaC projeté dans la transformation du RaB ; 4^o activation par distillation du $Ra(B + C)$. Dans les cas 2, 3 et 4 la source primaire était constituée par une feuille de platine activée dans le radon. La distillation a été conduite dans certains cas dans le vide, dans d'autres cas sous la pression atmosphérique.

Dans le cas d'activation directe j'ai obtenu des images, caractéristiques des groupements, analogues à celles trouvées par Mlle Chamie. Les deux variétés de l'activation par recul ont donné, sur un fond attaqué à peu près uniformément par l'action des atomes isolés, des images des groupements d'atomes. Pour recueillir le produit du recul α je disposais le mica dans le vide à une petite distance et en face de la feuille de platine activée.

L'exposition durait 3 minutes. Pour le recul β j'ai utilisé la même source primaire, mais l'exposition durait cette fois 35 minutes et était commencée 45 minutes après la fin de l'activation dans le radon.

Dans le cas du recul α , des groupements nombreux ont été emportés sur le mica. Le recul β donne des groupements plus rares, néanmoins très nets (fig. 1). La fig. 2 représente les deux étoiles caractéristiques prises dans une plus grande échelle.

Le recul des groupements est donc confirmé d'une façon directe. Etant donnée la grandeur du groupement, il me paraît peu probable que ce transport puisse être dû, même dans le phénomène du recul β , à l'énergie mise en jeu lors d'une transformation β . Il s'agit là plutôt d'un effet de la transformation d'un atome de RaC faisant partie d'un des groupements.

Les images obtenues avec les sources préparées par distillation ont un aspect tout à fait différent (fig. 3). On n'y voit qu'un fond uniformément attaqué par des atomes dispersés, les groupements étant détruits au cours de l'évaporation du dépôt actif. Et cela a lieu aussi bien pour les sources préparées par distillation dans le vide que pour celles préparées sous la pression atmosphérique.

Dans ce dernier cas la distance entre la source primaire et secondaire a varié de 3 à 5 mm; les atomes ne pouvaient donc atteindre le mica qu'après avoir subi de nombreuses rencontres entre eux-mêmes et avec les molécules d'air. Ce fait semble indiquer que les groupements une fois détruits n'ont pas de tendance à se reformer rapidement.

Avec des sources très fortes on peut trouver sur le fond continu caractéristique des sources obtenues par distillation, quelques groupements isolés probablement emportés dans le recul. Cette manière de voir est confirmée par le fait que de rares groupements se détachent d'un support même sous pression atmosphérique et sans chauffage. Ils montrent une tendance bien marquée à tomber dans le champ de pesanteur. Je rappellerai que Lawson¹⁾ expliquait les pertes de polonium par le recul des groupements.

¹⁾ l. c.

Pour étudier l'influence de la température sur les groupements j'ai placé dans un tube de verre une lamelle de mica activée directement dans le radon et une autre activée par distillation. Le tube a été ensuite vidé et porté pendant 15 minutes, à une température de 350°. Les photographies prises ensuite ont montré que l'aspect des images n'a pas changé. L'élévation de température n'a donc pour effet ni de faciliter la formation des groupements ni de détruire les groupements existants.

La destruction des groupements par distillation ne peut donc être due qu'à l'évaporation successive des atomes extérieurs des groupements.

Manuscrit reçu le 25 avril 1929.

Szereg badaczy zwracało już od dawna uwagę na możliwość tworzenia się ugrupowań atomów promieniotwórczych. Pierwszą osobą, która wypowiedziała przypuszczenie, że w pewnych wypadkach atomy pierwiastków promieniotwórczych nie występują izolowane, a tworzą ugrupowania, złożone z wielu atomów, była p. Curie - Skłodowska¹⁾. W pracy swej, poświęconej badaniu wpływu siły ciężenia na osadzanie się promieniotwórczego osadu na ściankach naczyń, zawierających emanację radu, wykazała istnienie wpływu ciężenia i wyraziła pogląd, iż można go tłumaczyć li tylko obecnością znaczniejszych aglomeratów atomów promieniotwórczych. Debierné²⁾ spostrzegł, że współczynniki dyfuzji osadu aktywnego ku ściankom naczynia w atmosferze, przesiąkniętej radonem, powiedzmy „starszej“, w której zdążyły się już wytworzyć ugrupowania, są o wiele większe niż wyznaczone w „młodej“ i zdradzają istnienie ugrupowań, złożonych z około 20 000 atomów.

W innych dziedzinach promieniotwórczości obecność ugrupowań dawała się również odczuć. W roku 1910 Russ i Makower³⁾, badając odskok β radu *B*, wyrazili przypuszczenie, iż obecność radu *B* na źródłach promieniowania, przyrządzonych przez wykorzystanie odskoku β radu *B*, przetwarzającego się w *RaC*, tłumaczy się przerzucaniem grupowem zespołów atomów promieniotwórczych dzięki przemianie jednego z atomów, należących do ugrupowania. Ten punkt widzenia znalazł potem potwierdzenie w pracach Lawsona⁴⁾ nad przenoszeniem się polonu na powierzchnie bliskie źródła.

1) M. Curie, C. R. 145, 447, 1907; Le Radium 4, 381, 1907.

2) A. Debierné, Le Radium 6, 97, 1909.

3) Russ i Makower, Phil. Mag (6), 19, 100, 1910.

4) Lawson, Wiener Ber. 178, 795, 1919.

Badania nad zagadnieniem ugrupowań atomów promieniotwórczych uzyskały niedawno możliwość posunięcia się naprzód dzięki znakomitej w swej prostocie i naoczności metodzie, opracowanej przez p. C. Chamié¹⁾. Metoda p. Chamié polega na bezpośrednim fotografowaniu ugrupowań atomów pierwiastków promieniotwórczych dzięki wykorzystaniu działania na kliszę promieni α , wychodzących gwiaździsto z zespołu atomów, umieszczonych w bezpośrednim kontakcie z kliszą.

Najlepsze wyniki otrzymano, posługując się cieniutkimi płytkami mikowymi, pokrytymi badaną substancją promieniotwórczą. Zdjęcia otrzymywano, ściskając płytki mikowe między dwiema kliszami fotograficznymi, zwróconymi żelatyną ku sobie. Celem uzyskania dobrego kontaktu żelatyny z miką, umieszczano w czasie ekspozycji klisze pod ciężarem 10—15 kg.

Ze swych licznych doświadczeń p. Chamié wywnioskowała, że ugrupowania atomów promieniotwórczych występują powszechnie, gdziekolwiek mamy do czynienia z ciałami promieniotwórczymi, bez względu na rodzaj używanej substancji: osadu promieniotwórczego, emanacji, polonu, we wszystkich trzech rodzinach promieniotwórczych: radowej, torowej i aktywnowej.

Doświadczenia metodą fotograficzną powtórzył następnie Harrington²⁾, który badał wpływ siły odśrodkowej na rozmieszczenie atomów promieniotwórczych oraz obserwował ugrupowania atomów za pomocą ultramikroskopu.

Stwierdzona w ten sposób powszechność występowania ugrupowań nadawała poważne znaczenie zjawisku; stało się oczywiście, że z faktem istnienia ugrupowań należy się liczyć w całym szeregu badań w dziedzinie promieniotwórczości. W związku z pracami nad odskokiem, wiadomym było od chwili ogłoszenia wyników doświadczeń p. Muszkata³⁾, że źródła osadu aktywnego, przyrządzone drogą destylacji, dają daleko czystszy przebieg zjawiska, niż źródła otrzymane przez bezpośrednią aktywację w emanacji. W niedawno ogłoszonej pracy p. Wertensteina⁴⁾ wyraził przypuszczenie, że, być może, polepszenie warunków przez destylację wywołane jest dzięki zniszczeniu ugrupowań atomów promieniotwórczych w procesie destylacji.

Biorąc pod uwagę, powyżej naszkicowany stan zagadnień, wiążących się z kwestją ugrupowań atomów promieniotwórczych, przystąpiłem do przeprowadzenia doświadczeń, któreby pozwoliły posunąć nieco naprzód

1) C. Chamié, C. R. 184, 1243, 1927; 185, 770 i 1277, 1927; 186, 838, 1928.

2) Harrington, Phil. Mag., october 1928.

3) Muszkata, Journ. de Phys. (6), 2, 93, 1921.

4) L. Wertenstein, C. R. 188, 1045, 1929.

badanie ugrupowań. Pracę tą postanowiłem prowadzić w trzech następujących kierunkach:

1^o zbadania stanu substancji promieniotwórczej na źródłach przyrządzonych drogą destylacji;

2^o otrzymania przekonywującego materiału w kwestji roli ugrupowań w zjawiskach odskoku promieniotwórczego;

3^o zebrania pewnych obserwacyj, któreby mogły przyczynić się do wyjaśnienia zagadkowego procesu tworzenia się i zanikania ugrupowań pierwiastków promieniotwórczych.

Dla przeprowadzenia moich doświadczeń wybrałem metodę fotograficzną p. C h a m i é, przedstawiającą pewne korzyści ze względu na możliwość śledzenia pojedynczych ugrupowań atomów promieniotwórczych. Stosownie do opracowanej przez C. C h a m i é techniki, zbierałem osad aktywny na cienkich płytkach mikowych, fotografowanych następnie w wyżej opisanych okolicznościach.

Płytki mikowe aktywowane były według czterech sposobów:

1^o wprost w radonie, celem otrzymania podstawy do porównań z wynikami p. C h a m i é, oraz innych metod aktywacji;

2^o w próż przez odskok α radu B , wyrzuconego w czasie przemiany radu A ;

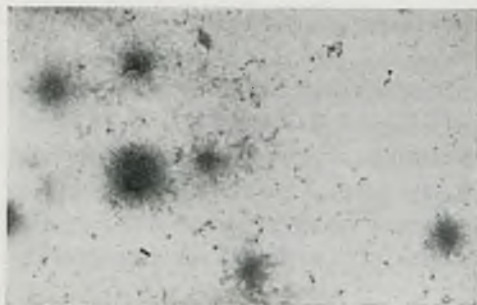
3^o w próżni, przez odskok β radu C , wyrzuconego w czasie przemiany radu B ;

4^o przez destylację radu $B+C$.

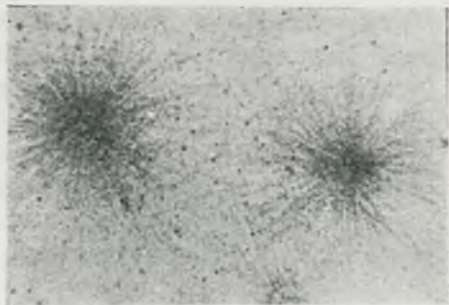
W wypadku 2, 3 i 4 źródłem pierwotnym był listek platynowy aktywowany w atmosferze emanacji. Destylacja (wypadek 4) prowadzona była w niektórych wypadkach w próżni, w innych pod ciśnieniem atmosferycznym.

W wypadku aktywacji bezpośredniej (wypadek 1) otrzymałem obrazy charakterystyczne ugrupowań podobne do znalezionych przez p. C h a m i é. Obydwie odmiany aktywacji przez odskok dały obrazy ugrupowań rozproszonych na tle prawie jednolicie zaatakowanem przez działanie atomów pojedynczych, nie połączonych w ugrupowania. Atomy odskoku α zbierałem, umieszczając płytkę mikową w próżni na niewielkiej odległości naprzeciwko pierwotnego źródła — listka platynowego; ekspozycja trwała 3 minuty. Celem zebrania atomów odskoku β postępowałem podobnie, z tą różnicą, że ekspozycja trwała w tym wypadku 35 minut i była rozpoczynana 45 minut po zakończeniu aktywacji listka platynowego w emanacji.

W wypadku odskoku liczne ugrupowania zostawały przerzucone na mikę. Odskok β dawał ugrupowania mniej liczne, niemniej jednak wyraźne, jak to widać na rys. 1, który jest odbitką jednej z udanych klisz. Rys. 2 przedstawia dwie charakterystyczne gwiazdy utworzone z promieni, wychodzących z centr, w których się znajdują ugrupowania, sfotografowane w nieco większej skali.



Rys. 1.



Rys. 2.

Zjawisko odskoku grupowego zostało więc w sposób bezpośredni wykazane; ugrupowania mogą być porwane z podłoża skutkiem rozpadu jednego z atomów, należących do ugrupowania, i przeniesione na inne. Ugrupowania te są bardzo wielkie, liczą wiele tysięcy, a nawet milionów atomów, wydaje mi się więc mało prawdopodobnym, aby odskok grupowy mógł być, w wypadku 3, spowodowany przez przemianę β , rozporządzającą naogół mniejszą ilością energii niż przemiana α . Bardziej prawdopodobnym wydaje mi się, że i tu mamy do czynienia właściwie z odskokiem α przemiany jednego z atomów RaC , wchodzących w skład ugrupowania.

Obrazy, otrzymane przy fotografowaniu płytek mikowych, aktywowanych drogą destylacji, mają wygląd zupełnie inny. Jak widać na rysunku 3, nie mamy tu do czynienia z ugrupowaniami, a tylko napotykamy tło mniejwięcej jednolicie zaatakowane przez działanie atomów rozproszonych. Ugrupowania więc zostały zniszczone w procesie parowania osadu promieniotwórczego. Destylacja w próżni oraz pod ciśnieniem atmosferycznym daje takie same wyniki. W wypadku destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym odległość między źródłami, pierwotnym i wtórnym, wynosiła 3 do 5 mm, atomy wyparowane osiągały mikę dopiero po licznych spotkaniach z molekułami powietrza i między sobą, wydaje się więc, że ugrupowania, o ile zostaną zniszczone, nie posiadają skłonności do szybkiego powtórnego odtwarzania się.



Rys. 3.

W wypadkach, w których posługiwałem się źródłami bardzo silnymi, znajdowałem niekiedy na tle jednolitem, charakterystycznym dla źródeł otrzymanych przez destylację, parę oddzielnych ugrupowań, najprawdopodobniej przetrzuconych dzięki zjawisku odskoku. Ten punkt widzenia znajduje poparcie.

w spostrzeżeniu, że nawet pod ciśnieniem atmosferycznym, bez ogrzewania, pojedyncze ugrupowania odrywają się od podłoża; posiadają one wyraźną tendencję do opadania w polu ciężenia.

Celem zbadania wpływu temperatury na ugrupowania, znajdujące się na podłożu, umieściłem w rurce szklanej płytkę mikową, aktywowaną bezpośrednio w radonie, a więc w warunkach, w których osiadają ugrupowania, oraz drugą, aktywowaną przez destylację.

W rurce wytworzyłem następnie próżnię i, ogrzewając palnikiem z zewnątrz, utrzymywałem ją w temperaturze około 350°C w ciągu 15 minut. Fotografie płytek, zrobione po ukończeniu grzania, wykazały niezmienny charakter rozmieszczenia substancji promieniotwórczej, płytka aktywowana bezpośrednio w dalszym ciągu wykazywała obecność ugrupowań, aktywowana zaś przez destylację, tylko atomy rozproszone. Ogrzanie więc do 350°C nie ułatwiło utworzenia się grup z atomów rozproszonych przez destylację, jak również nie zniszczyło, przynajmniej nie całkowicie, ugrupowań już istniejących.

Rozkład więc ugrupowań w procesie destylacji wywołany jest najprawdopodobniej przez stopniowe wyparowywanie atomów, znajdujących się na powierzchni aglomeratu.

Dyrektorowi Funduszu Kultury Narodowej, p. St. Michalskiemu, składam gorące podziękowanie za udzielenie zasiłku, który umożliwił mi wykonanie niniejszej pracy.

Poczytuję sobie za miły obowiązek wyrazić swą wdzięczność p. L. Wertensteinowi, Kierownikowi Pracowni Radjologicznej Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, za gościnę, jakiej udzielił mi w swej pracowni, oraz za zawsze życzliwy stosunek do mej pracy.

Pracownia Radjologiczna Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 25 kwietnia 1929.

H. Herszfinkiel i H. Jędrzejowski.

O warunkach powstania ugrupowań atomów promieniotwórczych.

Sur les conditions de formation des groupements d'atomes radioactifs.

Sommaire.

Dans une note récente ¹⁾ l'un de nous a montré que les groupements d'atomes radioactifs s'évaporent sous forme atomique de sorte que le produit préparé par distillation ne contient plus que des atomes dispersés. Ceci étant donné, nous nous sommes proposés de chercher dans quelles conditions ces groupements pourraient se reformer à nouveau. Notre but était de jeter un peu de lumière sur la question restée obscure de la formation des groupements d'atomes radioactifs.

Les expériences de H. Jędrzejowski ont déjà démontré que les atomes dispersés par la distillation sur le mica ne se rassemblent plus sur sa surface, même sous l'action d'une température élevée. Nous avons donc distillé les atomes du dépôt actif sur la surface de certains liquides notamment de l'eau, de l'acide chlorhydrique et du mercure, afin d'obtenir des atomes dispersés au sein d'un milieu qui pourrait favoriser la formation des groupements.

Nous avons adopté deux méthodes d'expérimentation. Dans l'une d'elles, le dépôt actif a été distillé directement sur une goutte de liquide à étudier, posée sur une mince lamelle de mica. Après la distillation on évapore à sec la solution sur le mica, soit dans un courant d'air chaud, soit dans le vide à température ordinaire. Les micas étaient ensuite photographiés par le procédé de Mlle Chamie ²⁾. Dans la seconde le distillat était rassemblé sur une lamelle de mica. La moitié de celle-ci, lavée plusieurs fois par le liquide, donne une solution de dépôt actif qui est évaporée ensuite à sec sur place. L'autre moitié sert de témoin.

¹⁾ H. Jędrzejowski, Comptes rendus, 186, 1928, p. 135 et l'article précédent

²⁾ Mlle C. Chamie, Comptes rendus, 184, 1927, p. 1423. Voir aussi E. L. Hartington, Phil. Mag., 7-e série, 6, 1928, p. 685.

Dans le cas de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique les deux méthodes ont été appliquées et ont donné des résultats semblables.

Les groupements d'atomes radioactifs ont apparu immédiatement dans les cas où nous avons pris le mica sans précautions spéciales. Ceux obtenus avec de l'acide chlorhydrique avaient des formes en général moins nettes que ceux provenant de l'eau distillée. Les lamelles-témoins ont montré toujours les atomes dispersés.

Nous avons pensé que la formation des groupements pourrait être facilitée par les impuretés de la surface de mica et nous avons cherché à avoir une surface très propre. Le clivage du mica, donnant des surfaces fraîches immédiatement avant distillation, a donné les meilleurs résultats. La pureté des surfaces alors obtenues a été si grande, qu'une goutte d'eau, même très petite, posée sur le mica s'y est immédiatement étalée.

Les photographies obtenues pour le cas de l'eau ne montrent plus de groupements d'atomes. Le cas de l'acide chlorhydrique est moins net. On voit, dans la majorité des cas, des amas des atomes radioactifs, n'ayant pas des formes caractéristiques en étoile, mais quand même montrant l'existence de certaines fluctuations marquées dans la distribution de dépôt actif.

Il semble résulter de nos expériences que:

1^o La formation des groupements d'atomes radioactifs est facilitée par la présence des impuretés. Il paraît probable que ces groupements se forment autour des noyaux des impuretés. Le cas de l'acide chlorhydrique donne un appui à ce point de vue. L'acide ayant un grand pouvoir solubilisateur contient souvent des impuretés, par exemple silicates du verre, qui flottent sans formes bien définies;

2^o Dans certains cas de travail très propre, il est possible d'avoir une solution atomique du dépôt actif sans groupements.

Ce second point a été confirmé par les expériences sur le mercure. Le dépôt actif, a été distillé sur une goutte de mercure fraîchement purifié, posé sur une lamelle de mica pur. Dix minutes après la distillation la goutte était posée sur une plaque photographique. Une autre plaque, faisant une sorte de pont, touchait le sommet de la goutte en l'aplatissant un peu. Les photographies obtenues après une exposition de 30 minutes montrent que les groupements ne se forment pas facilement, les atomes restant dispersés.

Ayant trouvé un moyen d'obtenir les solutions atomiques du dépôt actif, nous avons cherché à appliquer notre méthode à deux problèmes relatifs à l'état de dispersion de radioéléments. En premier lieu, nous nous sommes occupés du prétendu état colloïdal des radioéléments dans l'eau [Godlewski¹⁾, Lachs²⁾, Lachs et Herszfiński³⁾].

1) Godlewski, Le Radium, 10, 250, 1913; Kolloid. ZS., 14, 229, 1914.

2) Lachs, Kolloid. ZS., 21, 165, 1917.

3) Lachs et Herszfiński, Journ. de Phys. (6), 2, 319, 1921.

Les expériences antérieures de Lachs et Herszfkinkel sur la filtration de solutions ordinaires, donc contenant des groupements, ont montré que le dépôt actif reste en grande partie dans le papier buvard.

Dans nos expériences (faites avec une solution exempte de groupements) nous avons trouvé des résultats analogues, il semble donc que les groupements d'atomes existants dans la solution ne sont pas la cause de l'activation du filtre et qu'il s'agit là d'une adsorption directe de la matière radioactive à l'état atomique.

En second lieu nous avons soumis à une vérification expérimentale les conclusions de Dorn¹⁾ qui affirme que les groupements d'atomes radioactifs peuvent pénétrer, par suite du recul, dans le corps solide servant de support. Cette pénétration nous ayant paru invraisemblable nous avons activé dans le radon des lamelles de mica abandonnées ensuite pour 10 minutes, afin que le recul puisse se manifester notablement.

Des lamelles étaient ensuite lavées soit dans *HCl*, soit dans l'eau distillée chaude, soit enfin frottées légèrement par un morceau de peau de chamois de manière à enlever la moitié du dépôt et à ne laisser subsister que la partie du dépôt enfoncé dans le mica par le recul radioactif.

Dans tous ces cas les photographies ont montré l'absence des groupements d'atomes. Ces groupements sont donc fixés sur la surface du mica et ne peuvent pas être enfoncés dans le mica sous l'action de recul radioactif.

Manuscrit reçu le 25 avril 1929.

W poprzedzającej pracy, jeden z nas wykazał, że ugrupowania atomów promieniotwórczych parują atomowo w ten sposób, że przedestylowana para składa się tylko z atomów rozproszonych. Kontynuując rozpoczęte badania, postawiliśmy sobie za zadanie znaleźć warunki, w jakich ugrupowania zniszczone mogłyby znowu się utworzyć. Celem naszym było uzyskanie w ten sposób materiału, któryby pozwolił rzucić nieco światła na niejasną sprawę tworzenia się ugrupowań atomów promieniotwórczych.

Doświadczenia H. Jędrzejowskiego wykazały już, że atomy, rozproszone przez destylację na powierzchni miki, nie zbierają się powtórnie w ugrupowania nawet pod wpływem wyższych temperatur. Aby więc otrzymać atomy rozproszone w środowisku, któreby mogło ewentualnie ułatwiać odbudowę ugrupowań, destylowaliśmy atomy osadu promieniotwórczego emanacji radu na powierzchnie kropeł pewnych płynów, jak woda, kwas solny etc. Krople te były umieszczane w czasie

¹⁾ Cité d'après Kohlrausch „Radioaktivität“, p. 721, Leipzig 1928).

destylacji na cienkich płytkach mikowych i następnie na nich wyparowywane do sucha, bądź w prądzie gorącego powietrza, bądź też w próżni w temperaturze pokojowej. Po wyparowaniu kropli mika była fotografowana metodą p. C. Chamié¹⁾.

Pozatem używaliśmy jeszcze i innej metody. Osad promieniotwórczy był destylowany na mikę, którą następnie dzielono na dwie połowy i zmywano jedną z nich kroplą odpowiedniego płynu; kropla ta pozostawała na miece, gdzie była wyparowywana, jak w pierwszej metodzie. Druga połowa służyła do porównania i wykazania wpływu zmywania miki płynami.

Obydwie opisane metody były zastosowane w wypadkach, gdy jako środowiska, w których się miały odtwarzać ugrupowania, używaliśmy wody destylowanej, oraz kwasu solnego. Obydwie metody dały podobne wyniki. Ugrupowania atomów promieniotwórczych ukazywały się natychmiast we wszystkich wypadkach, gdy braliśmy mikę bez specjalnych ostrożności. Ugrupowania, otrzymane z kwasu solnego, były w większości wypadków mniej wyraźne od otrzymanych z wody destylowanej. Drugie połowy płytek, służące do porównania, wykazywały zawsze na zdjęciach obecność tylko atomów rozproszonych.

Uzyskawszy w ten sposób możliwość odtwarzania rozbitych ugrupowań, postawiliśmy sobie za cel w dalszym etapie badań otrzymanie takich warunków, w których atomy utrzymywałyby się w płynie, np. w wodzie destylowanej, w dalszym ciągu w stanie rozproszonym. Wydało się nam prawdopodobnym, że tworzenie się ugrupowań jest ułatwione przez istnienie jakichś zanieczyszczeń na powierzchni miki. Wobec tego, skierowaliśmy nasze wysiłki ku otrzymaniu możliwie czystej powierzchni miki. Okazało się, że najlepsze rezultaty otrzymuje się przez ostrożne łupanie miki, tak by otrzymać niczem nie dotknięte, świeże powierzchnie, bezpośrednio przed samym procesem destylacji. Czystość otrzymanych powierzchni miki była tak wielka, że kropla wody, nawet bardzo mała, umieszczona ostrożnie na powierzchni rozlewała się natychmiast na płasko. Zjawisko to jednak już nie następowało, jeżeli pozostawiono się na parę godzin świeżą powierzchnię miki, nawet przykrytą miseczką.

Fotografie, otrzymane w wypadkach, gdy za środowisko formowania się ugrupowań służyła woda destylowana a mika była zupełnie czysto spreparowana według powyższych wskazań, nie wykazują istnienia ugrupowań. Doświadczenia jednak z kwasem solnym, nie dają zbyt wyraźnego wyniku. Można obserwować na niektórych kliszach występowanie pewnych fluktuacyj w rozmieszczeniu substancji promieniotwórczej, co prawda nie posiadających charakterystycznej dla ugrupowań formy gwiazd czy też krążków.

¹⁾ C. Chamié, C. R. 184, 1243, 1927.

Z naszych prac zdaje się więc wynikać, że:

1^o Pewne zanieczyszczenia ułatwiają tworzenie się ugrupowań atomów promieniotwórczych. Wydaje się prawdopodobnym, że ugrupowania atomów promieniotwórczych tworzą się około drobnych zanieczyszczeń. Wyniki, otrzymane dla kwasu solnego, potwierdzają ten punkt widzenia. Kwas solny posiada dużą zdolność rozpuszczania i zawiera często zanieczyszczenia, np. krzemianów szkła, skąd trudność otrzymania rezultatów całkowicie wolnych od fluktuacji koncentracji atomów promieniotwórczych.

2^o W pewnych wypadkach, w których zachowuje się specjalne środki ostrożności, aby utrzymać czystość powierzchni miki i środowiska, w którym unoszą się atomy rozproszone, można zachować stan rozproszenia atomów przez czas dłuższy i nawet osadzić przez parowanie rozproszone atomy na micy.

Ten drugi punkt znalazł potwierdzenie z pomocą doświadczeń, w których destylowano atomy promieniotwórcze na powierzchnię kropli czystej rtęci, spoczywającej na czystej również powierzchni miki. Dziesięć minut po destylacji kładziono kroplę na kliszy fotograficznej. Drugi kawałek kliszy umieszczano żelatyną na dół, tak by, tworząc rodzaj mostu, dotykał wierzchołka kropli spłaszczając go nieco, w tem miejscu, gdzie atomy promieniotwórcze były nadestylowane. Fotografje, otrzymane po półgodzinnej ekspozycji, nie wykazują ugrupowań, atomy pozostają rozproszone w rtęci.

Przekonawszy się o możliwości otrzymania drogą destylacji roztworów atomowych osadu promieniotwórczego, zastosowaliśmy naszą metodę do badania dwóch problemów związanych ze stanem rozproszenia pierwiastków promieniotwórczych. W pierwszym rzędzie, zajęliśmy się sprawą rzekomego stanu koloidalnego pierwiastków promieniotwórczych w wodzie [G o d l e w s k i¹⁾, L a c h s²⁾, L a c h s i H e r s z f i n k i e l³⁾]. Dawniejsze doświadczenia nad filtrowaniem zwyczajnych roztworów, a więc zawierających ugrupowania, wykazały, że osad aktywny pozostaje w znacznej części w sączku. W naszych doświadczeniach, robionych zapomocą roztworu pozbawionego ugrupowań, znaleźliśmy wyniki analogiczne, wydaje się więc, że ugrupowania atomów w roztworze nie są przyczyną aktywacji sączka, i że mamy tu do czynienia raczej z bezpośrednią adsorbcją substancji promieniotwórczej w stanie atomowym.

Na zakończenie poddaliśmy eksperymentalnemu sprawdzeniu wniosek D o r n a⁴⁾, który zapewnia, że ugrupowania atomów promieniotwórczych mogą przenikać, na skutek odskoku, pod powierzchnię ciał stałych, służących

1) G o d l e w s k i, Le Radium 10, 250, 1913. Kolloid. ZS. 14, 229, 1914.

2) L a c h s, Kolloid. ZS. 21, 165, 1917.

3) L a c h s i H e r s z f i n k i e l, Journ. de Phys. (6) 2, 319, 1921.

4) Cytowane według K o h l r a u s c h a „Radioaktivität“, Leipzig 1928, str. 721.

za podłoże dla substancji promieniotwórczej. Przenikanie to wydało się nam mało prawdopodobne, metoda zaś fotograficzna nadawała się doskonale do sprawdzenia. Doświadczenie polegało na zaktywowaniu w atmosferze emanacji płytki mikowej, pozostawionej następnie samej sobie w przeciągu 10-ciu minut, aby zjawisko odskoku (odskok α radu A) miały czas wyrzucić swój ewentualny wpływ na rozmieszczenie osadu aktywnego w powierzchniowych warstwach miki. Poczem płytki aktywne były bądź myte w HCl , bądź w ciepłej wodzie destylowanej, bądź wreszcie zcierane lekko kawałkiem zamszu w ten sposób, by połowa osadu aktywnego została z płytki zdjęta i by pozostała tylko ta część osadu, która się zagłębiła w mikę dzięki odskokowi promieniotwórczemu.

We wszystkich trzech wymienionych wypadkach, fotografie, zdjęte po skończonej operacji scierania osadu, wykazały zupełny brak ugrupowań atomów, a tylko atomy rozproszone. Ugrupowania atomów są więc umieszczone na powierzchni miki i nie mogą być zagłębione w mikę przez odskok promieniotwórczy jednego z atomów, wchodzących w skład ugrupowania.

Pracownia Radiologiczna Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 25 kwietnia 1929.

Mieczysław Jeżewski.

O dielektrycznych własnościach ciał w fazie nematycznej.

Über die dielektrischen Eigenschaften von Körpern in nematischer Phase.

Zusammenfassung.

Zahlreiche Erscheinungen, wie z. B. elektrische und magnetische Doppelbrechung, die teilweise Polarisation des zerstreuten Lichtes usw., können unter Annahme einer Voraussetzung erklärt werden, dass der Bau der Moleküle anisotrop sei. Flüssigkeiten und Gase sind infolge der thermischen Bewegung und der daraus sich ergebenden Unordnung der Moleküle isotrop. Wirkt aber ein hinzukommender Faktor, wie z. B. ein elektrisches oder magnetisches Feld, welches eine orientierende Wirkung ausübt, so werden die Flüssigkeiten sofort optisch anisotrop. Ist dies der Fall, so müssten dieselben auch für elektrischen Wellen anisotrop sein. Die von mir nach meiner sehr empfindlichen Resonanzmethode ausgeführten Messungen haben jedoch erwiesen, dass das magnetische Feld keinen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten, die magnetische Doppelbrechung zeigen, ausübt¹⁾. Dann habe ich die Versuche mit nematischen Flüssigkeiten, deren Moleküle ausserordentlich starke Anisotropie ausweisen, ausgeführt, und habe festgestellt, dass die Dielektrizitätskonstante des p-Azoxyphenetols und p-Azoxyanisols im magnetischen Felde, dessen Richtung parallel zur Plattennormale des Kondensators war, eine Verkleinerung erfuhr. Die Verkleinerung wächst mit der zunehmenden Feldstärke um einem Grenzwerte zuzustreben. Im Magnetfelde, dessen Linien ein Winkel α mit der Plattennormale bilden, ist die Änderung der Dielektrizitätskonstante kleiner und zwar nach der Formel²⁾

$$\Delta\epsilon_{\alpha} = (\epsilon_1 - \epsilon_2) f(H) \cos^2\alpha.$$

¹⁾ M. Jeżewski, Bull. de l'Académie Polonaise des Sc. et des L., Série A, 1923, p. 50. Le Journal de Phys. et le Radium (6), 5, 59, 1924.

²⁾ M. Jeżewski, ZS für Phys. 40, 153, 1926. ZS f. Phys. 52, 268, 1928.

Die Unstimmigkeit meiner empirischen Formel mit der theoretischen Formel von Ornstein¹⁾

$$\Delta \varepsilon_{\alpha} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) f(H) \left(\cos^2 \alpha - \frac{1}{3} \right)$$

rührt aus der Tatsache her, dass die Wände des Messkondensators eine starke orientierende Wirkung auf die Moleküle der nematischen Flüssigkeiten ausüben.

Die später ausgeführten Messungen haben erwiesen, dass auch ein elektrostatisches Feld einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante der nematischen Flüssigkeiten ausübt²⁾. Die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante im zunehmenden elektrostatischen Felde hat einen analogen Verlauf wie die Verkleinerung im magnetischen Felde. Der Wert derselben ist etwas kleiner.

Die Voraussetzung, dass die Moleküle der nematischen Flüssigkeiten diamagnetisch und dielektrisch anisotrop sind, welche ausreicht, um die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante im magnetischen Felde zu erklären ist nicht genügend, um den Einfluss des elektrostatischen Feldes zu erläutern. Man muss noch, wie das schon früher Born getan hat³⁾, voraussetzen, dass jedes Molekül ein elektrisches Moment hat. Sind die Achsen der dielektrischen und diamagnetischen Elipsoide und die Dipolachse mit dem Molekül starr verbunden, so muss das elektrostatische Feld auf die magnetische Permeabilität und vice versa das magnetische Feld auf die Dielektrizitätskonstante eine Wirkung ausüben. Im gleichzeitigen magnetischen und elektrischen Felde müssten sich die Moleküle verschiedenartig je nach dem Verhältnisse der Feldintensitäten und dem Winkel zwischen den elektrischen und magnetischen Kraftlinien einstellen. Die Dielektrizitätskonstante muss also eine Funktion von H , E und dem Winkel χ (H , E) sein. Die entsprechenden Messungen sind von mir auch ausgeführt worden. Die Resultate sind in den Kurven (Fig. 1 bis 6) wiedergegeben.

Kraków, Physikalisches Institut der Bergakademie.

Eingegangen am 5 Juni 1929.

Liczne zjawiska, jak na przykład podwójne załamanie światła w cieczach izotropowych, poddanych działaniu silnego pola elektrycznego lub magnetycznego, fakt częściowej polaryzacji światła rozpraszanego przez ośrodki

1) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. 74, 445, 1924.

2) M. Jeżewski, ZS für Physik 57, 159, 1928.

3) M. Born, Ber. d. Berl. Akad. 1916, S. 64, Ann. d. Phys. 55, 177, 1918.

przezroczyste, badania wreszcie röntgenograficzne nad budową drobin związków organicznych, zdaje się nie pozwalają wątpić, że drobinę czy to ciało stałych, czy cieczy lub gazów, mają budowę anizotropową. Trudno nawet zresztą przypuścić, aby drobina, będąca związkiem stosunkowo nie-licznych atomów, miała budowę doskonale symetryczną.

Mikrobudowa musi być więc mniej albo więcej asymetryczna i anizotropowa, natomiast makroskopowa budowa ciał, w szczególności cieczy i gazów, wskutek ruchu cieplnego i najrozmaitszej orientacji drobin wydaje się nam izotropową. Lecz tylko tak długo, dopóki jakiś czynnik nie uporządkuje do pewnego stopnia ustawienia drobin. Takim czynnikiem jest pole elektryczne lub magnetyczne. Poddane ich wpływom cieczy, będące normalnie izotropowymi, stają się podwójnie łamiącymi światło. Dla światła, którego płaszczyzna polaryzacji jest równoległa do kierunku pola, mają inny współczynnik załamania, niż dla światła, spolaryzowanego w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku pola. Różnica jest zresztą bardzo niewielka i tylko dzięki czułym metodom optycznym można ją wykryć. Jeżeli cieczy, umieszczone w polu magnetycznym lub elektrycznym, stają się anizotropowymi dla fal świetlnych, to również powinny być anizotropowymi dla dłuższych fal elektrycznych. Odnośne pomiary były wykonywane już dość dawno, lecz użyte do tego celu metody zbyt mało czułe, aby można było wykryć fakt anizotropji¹⁾. Mając opracowaną bardzo dokładną metodę mierzenia stałych dielektrycznych przy pomocy fal elektrycznych, zdecydowałem się w roku 1922 jeszcze raz powtórzyć odnośne pomiary, mianowicie zmierzyć stałe dielektryczne cieczy, umieszczonych w możliwie jak najsilniejszym polu magnetycznym. W pierwszym rzędzie chodziło o cieczy, wykazujące w polu magnetycznym podwójne załamanie światła. Pomiary nie wykazały jednak dostrzegalnego wpływu pola magnetycznego na wartość stałych dielektrycznych badanych cieczy²⁾.

Pomiary stałych dielektrycznych cieczy w silnym polu elektrostatycznym zostały wykonane przez H e r w e g a³⁾. Twierdzi on, że pole normalne do okładek kondensatora o natężeniu 6 000 woltów na cm wywołuje zmniejszenie stałej dielektrycznej eteru o $6,7 \cdot 10^{-6}$ jej pierwotnej wartości. Wydaje się jednak nie bardzo pewnym, czy efekt ten tak nieznaczny nie jest wywołany przez inne uboczne przyczyny, o co łatwo przy tak skomplikowanej aparaturze, jak ta, której używał H e r w e g.

Gdy ze zwykłymi cieczami otrzymałem wyniki negatywne, zwróciłem się do ciał o specjalnie wybitnej anizotropji drobin. Ciało takimi są

1) E. Schrödinger, Dielektrizität. Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus herausgeg. von L. Graetz, Band I, str. 226.

2) M. Jeżewski. Bull. de l'Académie Polonaise des Sc. et des L., Série A, 1923 p. 50. Le Journal de Phys. et le Radium (6), 5, 59, 1924.

3) J. Herweg, Phys. Zeitschr. 21, 576, 1920.

związki, zwane dawniej ciekłymi kryształami albo cieciami krystalicznymi. Ciała te, których wielką liczbę wytworzył *Vorländer*, przeważnie związki organiczne o bardzo skomplikowanej budowie drobiny, są w zwykłych temperaturach prawie wszystkie ciałami stałymi. Przy odpowiednim podwyższeniu temperatury przechodzą w stan ciekły o szczególnych właściwościach. *Friedel* proponuje dlań nazwę stanu mezomorficznego¹⁾ i dzieli je na dwie klasy: do jednej należą ciała, mające fazę „smektyczną“ (*smectique*), do drugiej ciała, posiadające fazę „nematyczną“ (*nématique*). Są i takie, które przechodzą obie fazy, przytem faza nematyczna odpowiada zawsze temperaturze wyższej. Ciała, posiadające fazę nematyczną przy pewnej temperaturze T_1 , zamieniają się w dość ruchliwą ciecz, której własnością rzucającą się w oczy jest jej mętność. Ciecz nematyczna jest mętna choćby była najlepiej oczyszczona. Przy pewnej wyższej temperaturze T_2 zamieniają się w zupełnie przejrzystą ciecz, niczem nie różniącą się od innych zwykłych izotropowych cieczy. Przejście to odbywa się w sposób nagły i z pochłonięciem ciepła. Faza między temperaturami T_1 i T_2 to właśnie faza nematyczna. Anizotropja drobin ciał w fazie nematycznej jest tak wielka, iż bliskie siebie drobiny wywierają jedne na drugie oddziaływania kierujące, powodujące spontaniczne ich ustawianie się w ten sposób, że w cieczy tworzą się dziedziny, wewnątrz których pewne przez budowę drobin wyróżnione kierunki są do siebie równoległe. Każda dziedzina ma pod względem optycznym własności krystaliczne. Ponieważ osi optyczne różnych dziedzin są różnie skierowane, stąd rozproszenie światła i wygląd mętny. W polu magnetycznym osi tych dziedzin ustawiają się równoległe jedne do drugich i tworzą wtedy jednolite duże warstwy krystaliczne, szczególnie wygodne dla badań optycznych. Mają one dla światła własności kryształów jednoosiowych. Różnica między współczynnikami załamania promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego jest częstokroć większa, niż dla najsilniej podwójnie łamiących kryształów.

Gdy więc doświadczenia ze zwykłymi cieciami w polu magnetycznym dały wyniki negatywne, zwróciłem się do cieczy nematycznych. Po pewnych nieudanych próbach z ciałami, których przewodnictwo było zbyt duże, aby móc mierzyć ich stałe dielektryczne rezonancyjną metodą, wybrałem dwa związki o dostatecznie małym przewodnictwie. Były to: paraazoksyfenetol i paraazoksyanizol, związki typowe dla całej grupy ciał, posiadających fazę nematyczną. Temperatury, między którymi istnieje faza nematyczna, są: dla paraazoksyfenetolu $T_1=136^\circ$, $T_2=167^\circ$, dla paraazoksyanizolu $T_1=118^\circ$, $T_2=135^\circ$.

Pierwsze próby stwierdziły natychmiast bardzo wyraźnie zmniejszenie się stałej dielektrycznej w silnym polu magnetycznym prostopadłym do okładek kondensatora mierniczego.

¹⁾ G. Friedel, *Annales de Physique* (9), 18, 273, 1922.

Aby uprościć wysłowienie, będę w dalszym ciągu nazywał pole, którego linie biegną równoległe do normalnej do okładek kondensatora mierniczego (a więc prostopadle do nich), polem podłużnym, pole zaś, którego linie są prostopadle do normalnej do okładek, polem poprzecznym.

Po pierwszej więc próbie, która dała rezultat pozytywny, rozpocząłem systematyczne pomiary, które wykazały, że istotnie pojemność kondensatora, napełnionego jedną z dwóch wyżej wymienionych cieczy, maleje w podłużnym polu magnetycznym i że zmniejszenie to zależy tak od natężenia pola magnetycznego, jak i od temperatury¹⁾. Krzywe, przedstawiające zależność stałej dielektrycznej od natężenia pola, podobne są do kształtu do krzywych namagnesowania żelaza z tą różnicą, że tu mamy zmniejszenie zamiast powiększenia. Przy wzrastaniu pola ponad 2 000 gaussów mniej więcej stałe dielektryczne zmieniają się już bardzo nieznacznie. Przy podwyższaniu temperatury efekt się zmniejsza.

Po dwóch latach przerwy wróciłem z powrotem do badań nad cieczami nematycznymi, w zachowaniu się których wiele jeszcze rzeczy należało wyjaśnić i zbadać. Już przy pierwszych doświadczeniach zauważyłem, że, gdy kondensator wypełniony azoksyanizolem lub azoksyfenetolem umieścić w poprzecznym polu magnetycznym, wówczas nie widać żadnego wpływu pola magnetycznego na jego pojemność²⁾. Należało więc zbadać zależność stałych dielektrycznych od kierunku pola magnetycznego, również trzeba było dokładniej zbadać charakter zależności efektu od temperatury.

Po zbudowaniu nowego ulepszonego termostatu, pozwalającego na dowolną regulację temperatury i utrzymującego ją automatycznie, oraz urządzenia, pozwalającego na obracanie kondensatora w polu i odczytywanie kąta (α) między kierunkiem pola magnetycznego i kierunkiem normalnej do okładek kondensatora, wykonałem szereg pomiarów, które stwierdziły, że:

1. W przeciwieństwie do własności zwykłych cieczy izotropowych, stałe dielektryczne azoksyanizolu i azoksyfenetolu w fazie nematycznej nieznacznie tylko maleją ze wzrostem temperatury, zaś stałe tych samych cieczy, umieszczonych w podłużnym polu magnetycznym, powiększają się ze wzrostem temperatury, również nieznacznie, dopiero po zbliżeniu się do punktu T_2 przejścia w fazę izotropową gwałtownie wzrastają, osiągając w punkcie T_2 wartość równą wartości dla $H = 0$. Po przejściu w fazę izotropową stałe maleją ze wzrostem temperatury i charakter tej zależności jest zupełnie taki sam, jak przy zwykłych cieczach izotropowych. Pole magnetyczne nie wywiera już wówczas żadnego dostrzegalnego wpływu³⁾.

¹⁾ M. Jeżewski, l. c.

²⁾ M. Jeżewski, l. c.

³⁾ M. Jeżewski, ZS f. Phys. 40, 153, 1926.

2. W polu magnetycznym, przy rozmaitych wartościach kąta α między normalną do okładek kondensatora a kierunkiem pola zmiany, stałej dielektrycznej ϵ są rozmaite. Zmiana stałej, $\Delta\epsilon$ przy powiększaniu kąta α od 0° (pole podłużne) do 90° (pole poprzeczne) maleje, przy $\alpha = 90^\circ$ staje się równą zeru. Zależność ϵ od kierunku pola najdokładniej daje wzór empiryczny

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_0 \cos^2 \alpha + \epsilon_{90} \sin^2 \alpha,$$

albo równoważny mu

$$\Delta\epsilon_\alpha = (\epsilon_{90} - \epsilon_0) \cos^2 \alpha,$$

przy stałym natężeniu pola i stałej temperaturze. Ogólną zależność dawałby wzór

$$\Delta\epsilon_\alpha = (\epsilon_1 - \epsilon_2) f(H) \cos^2 \alpha,$$

gdzie $f(H)$ jest pewną funkcją natężenia pola H .

Istnienie wpływu pola magnetycznego na stałe dielektryczne cieczy w fazie nematycznej zostało potwierdzone przez pracę W. K a s t a ¹⁾, ogłoszoną w pół roku po przedstawieniu przeze mnie pierwszych wyników badań Polskiej Akademii Umiejętności. Krzywe, otrzymane przez niego, mają ten sam charakter, jednak niezupełnie zgadzają się z mojemi. Liczb dokładnie porównać nie można, ponieważ autor podaje tylko zmiany pojemności kondensatora, napełnionego cieczą, w dowolnych jednostkach.

Prof. L. S. O r n s t e i n w roku 1924 zrobił pierwszą próbę teoretycznego ujęcia wpływu pola magnetycznego na stałe dielektryczne cieczy nematycznych ²⁾. Zakładając, iż ciecze te składają się z dziedzin dielektrycznie anizotropowych o stałym momencie magnetycznym, otrzymuje następujący wzór na zależność $\Delta\epsilon$ od natężenia pola magnetycznego

$$\Delta\epsilon = \frac{2}{3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left(1 - \frac{3}{b} \coth b + \frac{3}{b^2} \right),$$

gdzie $b = \frac{\mu H}{kT}$, k — stała Boltzmannna, T — temperatura bezwzględna, μ — moment magnetyczny jednej dziedziny, H — natężenie pola magnetycznego. Wzór ten, gdy ma się zależność $\Delta\epsilon$ od H , pozwala obliczyć moment magnetyczny μ . Charakter krzywej teoretycznej, jaką daje wzór Ornsteina, mniej więcej zgadza się z krzywą doświadczalną. Nieco się one więcej różnią przy słabym polu magnetycznym.

Przy pomocy tego wzoru z moich pomiarów otrzymuje się na μ liczby, wynoszące przeciętnie $1,1 \cdot 10^{-16}$. Z liczb K a s t a natomiast, które uzyskał z pierwszych swoich pomiarów i których nie ogłosił zresztą, tylko zakomunikował O r n s t e i n o w i, otrzymuje się $\mu = 9,4 \cdot 10^{-17}$, a więc liczbę znacznie

¹⁾ W. Kast, Ann. d. Phys. 73, 145, 1924.

²⁾ L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. 74, 445, 1924.

od mojej mniejszą. Jednakże z wykonanych później powtórnie pomiarów¹⁾ otrzymał na μ liczbę $1,6 \cdot 10^{15}$, czyli 18 razy większą od poprzednich swoich wyników i mniej więcej już zgodną z moją. Z wartości tej liczby wynikałoby, że dziedziny, na które dzieli się ciecz nematyczna, są dość znacznych rozmiarów, zawierają mianowicie 10^4 — 10^5 drobin. Że dziedziny te muszą być tak duże, to wynika i z optycznych obserwacyj.

Z teorii swej wyprowadza również Ornstein wzór, który daje zależność $\Delta \epsilon$ od kąta α między normalną do okładek kondensatora a kierunkiem pola magnetycznego²⁾. Wzór ten jest następujący

$$\Delta \epsilon_{\alpha} = \frac{2}{3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) f(H) \left(\cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right),$$

albo też

$$\Delta \epsilon_{\alpha} = (\epsilon_1 - \epsilon_2) f(H) \left(\cos^2 \alpha - \frac{1}{3} \right).$$

Nie zgadza się on z moim empirycznym o tyle, że według niego dla $\alpha = 0$ otrzymujemy zmniejszenie stałej dielektrycznej, zaś dla $\alpha = 90^\circ$ powiększenie, którego wartość równa się połowie zmniejszenia. W celu wyjaśnienia tej kwestji wykonałem liczne pomiary w kondensatorach rozmaitej konstrukcji, które wykazały, że stałe występowanie tylko zmniejszenia pojemności a brak wpływu pola magnetycznego poprzecznego jest przedewszystkiem skutkiem kierującego działania ścianek kondensatora, działania, które rozchodzi się na dość znaczne od nich odległości. Drugą przyczyną tego zjawiska jest istnienie pojemności brzegowej, gdzie linje elektryczne biegają inaczej, niż w pozostałej części kondensatora, pojemności, której w zupełności nigdy usunąć nie można³⁾. Dobierając odpowiednią odległość, krzywiznę i materiał ścianek kondensatora mierniczego, istotnie udało mi się stwierdzić powiększenie stałej dielektrycznej w polu magnetycznym poprzecznym. Powiększenie to jest co do swojej wartości zawsze znacznie mniejsze od zmniejszenia w polu podłużnym: Nie udało mi się uzyskać powiększenia większego od 32% zmniejszenia (według teorii Ornsteina powinno wynosić 50%). Nie ulega więc wątpliwości, że fakt powiększenia stałej dielektrycznej cieczy nematycznych w poprzecznym polu magnetycznym teoreja Ornsteina przewidziała dobrze i że tkwi w niej część prawdy.

¹⁾ W. Kast, Ann. d. Phys. 83, 403, 1927.

²⁾ Prof. Ornstein był tak uprzejmy zakomunikować mi go listownie; wymieniona poprzednio praca go nie zawiera.

³⁾ M. Jeżewski, Bull. de l'Académie Polon. des Sc. et des L., Série A, 397, 1928. ZS f. Phys. 52, 268, 1928.

Można zgóry przypuszczać, iż drobiny cieczy nematycznych tak silnie pod każdym względem anizotropowe, będą skierowywane również w polu elektrycznym. Istotnie według F r i e d e l a pole elektrostatyczne wywiera wpływ kierujący na dziedziny anizotropowe, na które rozpada się ciecz nematyczna, taki mianowicie, że ich osi optyczne starają się ustawić normalnie do linii elektrycznych. W takim razie pole to powinno mieć również wpływ na wielkość stałej dielektrycznej. Aby to zbadać, zmieniłem nieco metodę mierniczą używaną dotychczas, tak, aby między okładkami kondensatora, w którym znajdowała się ciecz nematyczna, można było wytwarzać stałą dowolną różnicę potencjałów¹⁾. Stała dielektryczna, tak jak poprzednio, była określana przy pomocy prądów szybkozmiennych, płynących w obwodzie rezonującym. Pole elektrostatyczne wytwarzane było przez baterję małych akumulatorów, temperatura mierzona przy pomocy termoelementu, znajdującego się w samym środku kondensatora mierniczego. Szereg pomiarów, wykonanych przy rozmaitych temperaturach i polach różnego natężenia, wykazał, że stała dielektryczna w silnym polu ulega wyraźnemu zmniejszeniu. Zmiana ta, w ogólności mniejsza niż w polu magnetycznym, ma ten sam przebieg: z początku przy wzroście natężenia pola stała dielektryczna maleje szybko, następnie coraz wolniej, od mniej więcej 1 000 V/cm zmienia się już tylko nieznacznie.

Przy podwyższaniu temperatury efekt stopniowo maleje i znika raptownie przy przejściu w fazę ciekło-bezpostaciową (izotropową). Tablice 1, 2, 3, 4 podają stałe dielektryczne azoksyfenetolu i azoksyanizolu w zależności od temperatury, natężenia pola magnetycznego oraz pola elektrycznego.

Tabl. 1.
p-azoksyfenetol.

Temp. 143⁰ C. Temp. 154⁰ C.

H w gaus- sach	ϵ	$-\Delta\epsilon$
0	5,02	0
150	5,00	0,02
300	4,96	0,06
500	4,87	0,15
1000	4,78	0,24
2000	4,77	0,25
4000	4,75	0,27
7350	4,73	0,29

H w gaus- sach	ϵ	$-\Delta\epsilon$
0	4,98	0
150	4,98	0
500	4,87	0,11
1000	4,78	0,20
4000	4,74	0,24
7350	4,74	0,24

Tabl. 2.
p-azoksyanizol.
Temp. 122⁰ C.

H w gaus- sche	ϵ	$-\Delta\epsilon$
0	5,30	0
300	5,23	0,07
500	5,20	0,10
1000	5,18	0,12
2000	5,16	0,14
4000	5,14	0,16
7350	5,16	0,14

¹⁾ M. Jeżewski, ZS für Physik 57, 159, 1928.

T a b l. 3.
p-azoksyfenetol.

Natężenie pola elektrycznego w V/cm	Stała dielektryczna ϵ	Zmniejszenie stałej diel.	Zmniejszenie w %
Temperatura 140,6° C			
0	4,950	—	—
95	4,921	0,029	0,59
190	4,885	0,065	1,31
384	4,817	0,133	2,69
579	4,758	0,192	3,88
773	4,740	0,210	4,24
Temperatura 149,4° C			
0	4,932	—	—
95	4,901	0,031	0,63
190	4,880	0,052	1,05
384	4,817	0,115	2,33
579	4,785	0,147	2,98
773	4,772	0,160	3,24
Temperatura 159,5° C			
0	4,919	—	—
95	4,895	0,024	0,49
190	4,879	0,040	0,81
384	4,845	0,074	1,50
579	4,821	0,098	1,99
773	4,798	0,121	2,46
Temperatura 169,7° C (faza izotropowa)			
0	4,852	—	—
773	4,852	0,000	0,00
Temperatura 178,0° C (faza izotropowa)			
0	4,804	—	—
773	4,805	0,00	0,00

T a b l. 4.
p-azoksyanizol.

Natężenie pola elektrycznego w V/cm	Stała dielektryczna ϵ	Zmniejszenie stałej diel.	Zmniejszenie w %
Temperatura 120° C			
0	5,287	—	—
96	5,221	0,066	1,25
193	5,188	0,099	1,86
388	5,154	0,133	2,51
581	5,138	0,149	2,80
775	5,133	0,154	2,90
969	5,131	0,156	2,94
Temperatura 126° C			
0	5,249	—	—
96	5,194	0,055	1,04
193	5,174	0,075	1,43
388	5,149	0,100	1,91
581	5,136	0,113	2,15
775	5,128	0,121	2,30
969	5,124	0,125	2,38
Temperatura 132° C			
0	5,222	—	—
96	5,174	0,048	0,91
193	5,165	0,057	1,09
388	5,146	0,076	1,45
581	5,137	0,085	1,62
775	5,133	0,089	1,70
969	5,134	0,088	1,68
Temperatura 138,7° C (faza izotropowa)			
0	5,206	—	—
969	5,196	0,010	0,19
Temperatura 140,4° C (faza izotropowa)			
0	5,194	—	—
969	5,185	0,009	0,17

Bardzo ciekawą jest rzeczą, iż przewodnictwo badanych przeze mnie związków zmienia się bardzo wyraźnie tak w polu magnetycznym jak i elektrycznym. Zmiana przewodnictwa idzie zupełnie równoległe do zmiany stałej dielektrycznej z tą różnicą, że stała dielektryczna maleje, zaś przewodnictwo wzrasta. Zmiany te, bardzo wyraźne, znikają po usunięciu pola. Zmiany te w polu magnetycznym, obserwowane również przez W. K a s t a , w polu elektrostatycznym przeze mnie, nie były dokładnie mierzone. Pomiary przewodnictwa ciał nematycznych, lecz nie czystych a lekko zakwaszonych w celu powiększenia przewodnictwa, wykonywał Th. S v e d b e r g ¹⁾.

Doświadczenia optyczne, potwierdzone przez doświadczenia tu opisane, wykazały, że w polu magnetycznym dziedziny jednorodne, na jakie dzieli się ciecz nematyczna, a wraz z niemi drobiny, ustawiają się osiami optycznymi równoległe do linii pola. O r n s t e i n w swojej teorii przyjmował, iż drobiny ciał nematycznych posiadają stałe momenty magnetyczne, zaś pod względem dielektrycznych swych właściwości są elipsoidami obrotowymi. Wielkości ich osi są proporcjonalne do ϵ_1 i ϵ_2 , stałych dielektrycznych w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach, przytem oś dubletu magnetycznego miałaby kierunek mniejszej osi elipsoidy dielektrycznej. V. F r é e d e r i c k s z i A. R e p i e w a , zmieniając nieco teorię O r n s t e i n a , przyjmują, że drobiny ciał nematycznych są również diamagnetycznie anizotropowe ²⁾ i że pod względem diamagnetycznym można je również uważać za elipsoidy obrotowe. Oczywiście są to założenia możliwe proste, ułatwiające rachunek i wystarczające tylko dla objaśnienia faktu wpływu pola magnetycznego na stałe dielektryczne tych ciał. Już dla objaśnienia faktu zmniejszania się stałych dielektrycznych w silnym polu elektrostatycznym założenia te nie wystarczają. Dziedziny, w jakie łączą się na skutek swej anizotropji drobiny ciał nematycznych, stosunkowo duże, obracane są i kierowane tylko przez pola statyczne. Czas, jakiego one potrzebują do swego ustawienia się w polu, jest w każdym razie rzędu koło 1 sek. Oczywiście więc, że nawet w dość powolnie zmiennym polu elektrycznym nie zdążą się one obracać. To też badania ich falami elektromagnetycznymi rozmaitej długości stwierdziły, że niema żadnego śladu dyspersji ³⁾.

W polu elektrostatycznym drobiny powinny się ustawiać największą osią elipsoidy dielektrycznej równoległe do linii pola, a zatem stała dielektryczna, mierzona przy pomocy prądów szybkozmiennych (o bardzo słabem

¹⁾ The Svedberg, Ann. d. Phys. 49, 452, 1916.

²⁾ V. Fréedericksz u. A. Repiewa, ZS f. Phys. 42, 532, 1927.

³⁾ J. Errera, Phys. ZS 29, 426, 1928.

natężeniu) powinna wzrastać. Tymczasem, jak wykazały moje pomiary, maleje. Zatem powyżej opisane wyobrażenia o własnościach drobin ciał nematycznych nie wystarczają dla wytłumaczenia zaobserwowanych faktów. Można by je natomiast wytłumaczyć, przyjmując jeszcze jedno założenie, mianowicie, że jednorodne dziedziny są jednocześnie dubletami elektrycznymi. Oś dubletu nie schodzi się z żadną z osi elipsoidy dielektrycznej. Stąd różnica między wpływem pola magnetycznego i elektrycznego.

Jeżeli elipsoidy diamagnetyczna i dielektryczna są choćby w grubym przybliżeniu wyrazicielami cech budowy drobin rozpatrywanych ciał i jeżeli ustrój wewnętrzny drobin pod działaniem silnych pól nie ulega zmianie, to oczywiście elipsoidy te muszą być ze sobą związane. Potwierdza ten wniosek fakt wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną (również powinnyby się stwierdzić wpływ pola elektrycznego na zdolność magnetyczną). Oś dubletu prawdopodobnie także jest sztywnie związana z drobiną. Ciekawem więc było się przekonać, jaki będą miały skutek jednoczesne pola magnetyczne i elektryczne. Odnośne doświadczenia wykonałem. Poprzednia metoda doskonale się do tego nadawała, należało tylko w kondensatorze mierniczym, znajdującym się w obwodzie rezonującym, móc wywoływać pole magnetyczne. Kierunku pola elektrycznego wywoływanego między okładkami kondensatora oczywiście zmieniać nie można, natomiast kierunek pola magnetycznego może być dowolny. Doświadczenia wykonywałem w ten sposób, że mierzyłem najprzód pojemność kondensatora, wypełnionego badaną cieczą, następnie wywoływałem w nim pole elektrostatyczne o pewnym natężeniu. Po zmierzeniu zmiany, jaka następowała w pojemności kondensatora, wywoływałem pole magnetyczne przez zamknięcie prądu w silnym elektromagnecie, między biegunami którego znajdował się kondensator mierniczy. Doświadczenie było powtarzane dwukrotnie, przytem raz pole magnetyczne było podłużne, (t. j. równoległe do normalnej do płyt kondensatora), za drugim razem poprzeczne. Temperatura była stale kontrolowana przez termoelement, którego jedno spojenie znajdowało się wewnątrz kondensatora, drugie w lodzie. Wyniki daje tablica 5 i 6. Liczby oznaczają podziałki kondensatora zmiennego w obwodzie rezonującym. Dokładność ± 2 podziałki.

Przy użyciu niezbyt silnego pola elektrostatycznego (do mniej więcej 400—500 V/cm) obraz był następujący: po załączeniu pola elektrycznego, stała dielektryczna zmniejszała się tak, jak to już poprzednie doświadczenia wykazały. Po załączeniu silnego pola magnetycznego (4 000 gaussów) podłużnego (a więc oba pola były do siebie równoległe) stała zmniejszała się jeszcze więcej tak, że zmniejszenie osiągało tę samą wartość, jak zmniejszenie, wywoływane przez samo pole magnetyczne bez obecności elektrycznego. Najwidoczniej działanie pola magnetycznego znacznie przemagało wpływ

Tabl. 5.
p-azoksyfenetol.

E natężenie pola elektrycznego.
 H natężenie pola magnetycznego.

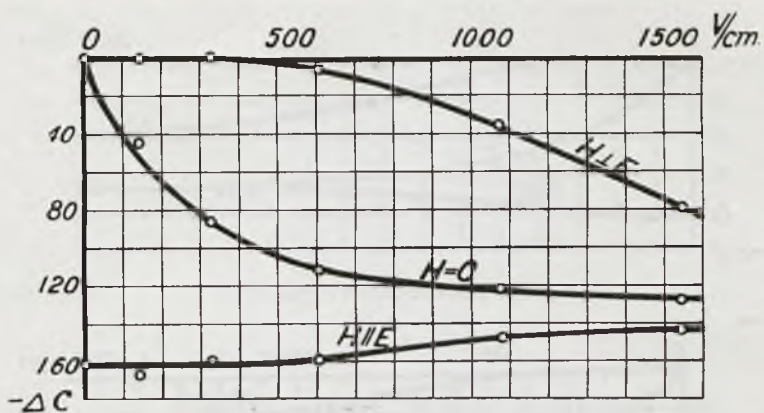
E w V/cm	Zmiana pojemności kondensatora w podziałkach skali zmiennego kondensatora		
	$H=0$	$H=4000$ gaussów $H \parallel E$	$H=4000$ gaussów $H \perp E$
Temperatura 140,6° C			
0	0	-162	0
141	-44	-167	0
329	-86	-159	+ 1
609	-112	-159	- 6
1077	-122	-147	-35
1548	-128	-143	-79
Temperatura 155,7° C			
0	0	-109	0
140	-20	-110	- 2
326	-45	-108	+ 2
558	-64	-109	+ 3
1023	-82	-106	-16
1494	-84	-99	-44
Temperatura 165,3° C			
0	0	-88	0
141	-15	-88	+ 1
328	-35	-87	+ 1
609	-47	-82	- 1
1076	-54	-76	-11
1545	-59	-73	-25

Tabl. 6.
p-azoksyanzolol.

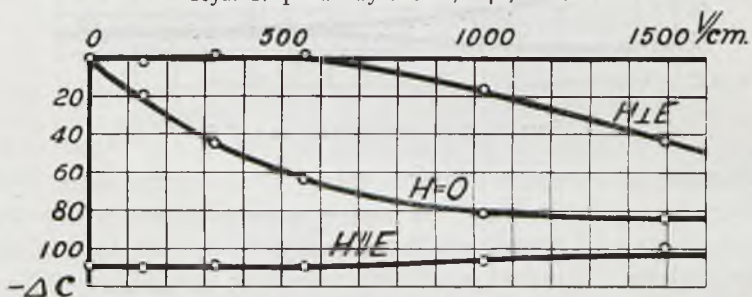
E natężenie pola elektrycznego.
 H natężenie pola magnetycznego.

E w V/cm	Zmiana pojemności kondensatora w podziałkach skali zmiennego kondensatora		
	$H=0$	$H=4000$ gaussów $H \parallel E$	$H=4000$ gaussów $H \perp E$
Temperatura 118,6° C			
0	0	-126	+ 1
141	-24	-124	+ 1
328	-50	-114	- 1
608	-65	-106	-12
1074	-74	-106	-31
1539	-80	-100	-38
Temperatura 125,0° C			
0	0	-82	0
141	-22	-84	0
328	-41	-79	+ 1
608	-56	-74	-10
1074	-60	-67	-29
1540	-64	-67	-38
Temperatura 129,5° C			
0	0	-63	0
47	-12	-61	- 1
94	-15	-64	0
141	-20	-64	+ 1
328	-35	-63	0
607	-43	-57	- 7
1072	-47	-51	-20
1537	-50	-44	-28

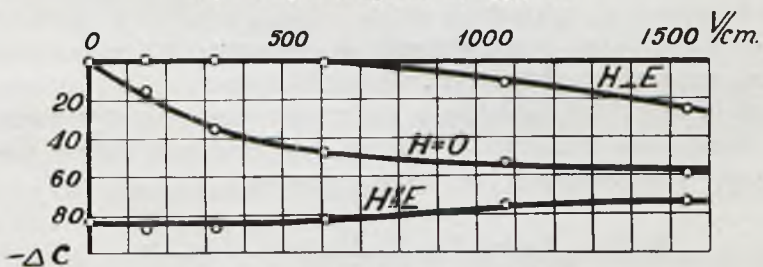
ślabej pola elektrycznego. Gdy zaś pole magnetyczne było prostopadłe do normalnej (pole poprzeczne), stała dielektryczna powiększała się z odwrotnością i osiągała taką wartość, jak gdyby nie było wcale ani pola elektrycznego, ani magnetycznego. Przy powiększaniu natężenia pola elektrycz-



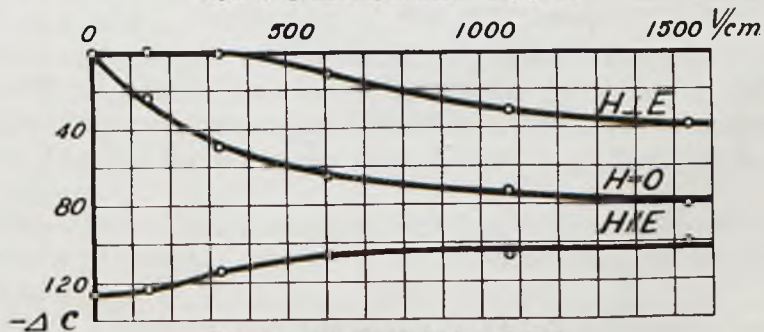
Rys. 1. p-Azoksyfenetol, $140,6^\circ C$.



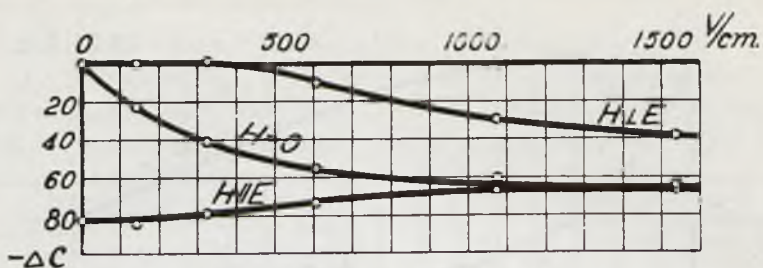
Rys. 2. p-Azoksyfenetol, $155,7^\circ C$.



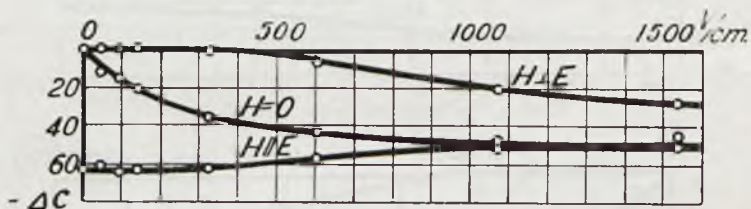
Rys. 3. p-Azoksyfenetol, $165,3^\circ C$.



Rys. 4. p-Azoksyfanyzol, $118,6^\circ C$.



Rys. 5. p-Azoksyanizol, 125,0° C.



Rys. 6. p-Azoksyanizol, 129,5° C.

nego działanie pola magnetycznego miało stale taki sam charakter, lecz zmniejszało się stopniowo. W miarę wzrostu temperatury wszystkie oddziaływania malały stopniowo, przy przejściu zaś do fazy izotropowej raptownie znikaly. Rysunki 1—6 dają przebieg działania jednoczesnych pól. Wyniki w zupełności potwierdzają wnioski wyprowadzone już z poprzednich pomiarów, mianowicie że:

1. drobiny cieczy nematycznych są diamagnetycznie anizotropowe;
2. są one również dielektrycznie anizotropowe;
3. mają charakter dubletów o stałym momencie elektrycznym;
4. ścianki kondensatora wywierają na drobiny wpływ kierujący, równoważny poprzecznemu polu magnetycznemu.

Kraków, Zakład Fizyki Akademii Górniczej.

Rękopis otrzymany d. 5 czerwca 1929.

Irena Bobrówna.

Z badań nad solaryzacją.

Contribution à l'étude de la solarisation.

Sommaire.

Il existe deux explications du phénomène de la solarisation. Hurter et Driffield, Eder et Lüppo-Cramer supposent que la solarisation a lieu lorsque le brome libéré par l'action de la lumière se recombine avec l'argent ce qui fait disparaître les germes d'argent dans la couche sensible. Par conséquent la quantité d'argent devrait diminuer dans le domaine de la solarisation.

Par contre, d'après Eggert et Noddack et d'après Schefers, la quantité d'argent libéré dans la couche sensible croît continuellement à mesure qu'on prolonge la durée de l'exposition de l'émulsion à l'action de la lumière et le phénomène de la solarisation est plutôt dû au processus du développement de l'émulsion.

Les germes d'argent dans l'image latente jouent pendant le développement, le rôle de catalyseurs.

C'est dans les grains qui contiennent un grand nombre de germes d'argent (et ce sont là précisément les grains solarisés) que la coagulation des germes a lieu.

Cette coagulation diminue la surface active des catalyseurs et le processus du développement est enrayé. Dans le but de déceler les variations de la quantité d'argent formée dans l'émulsion on s'est servi, dans le présent travail, de l'analyse au moyen des rayons X par la méthode de Debye et de Scherrer.

L'émulsion était exposée à l'action de la lumière de manière: 1^o à donner le noircissement normal, 2^o à atteindre la solarisation, 3^o à surpasser cette dernière.

On fixait l'émulsion sans l'avoir développée et on obtenait ses diagrammes.

L'étude de l'intensité des raies ainsi obtenues montre que la quantité d'argent augmente avec le prolongement de l'exposition à la lumière. Ce fait confirme la théorie d'Eggert et de Noddack et se trouve en contradiction avec la théorie de Lüp-po-Cramer.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 17 juin 1929.

W pracy niniejszej poddano badaniu zjawisko solaryzacji, czyli odwrócenia fotograficznego. Jak wiadomo, przy dostatecznie silnych naświetleniach zaczernienie kliszy nie wzrasta, lecz przeciwnie maleje: obszar zmniejszenia się zaczernienia nazywamy solaryzacją.

Istnieją dwa poglądy, dążące do wytłumaczenia tego zjawiska. Hurter i Driffield¹⁾, Eder²⁾ i Lüp-po-Cramer³⁾ tłumaczą solaryzację w sposób następujący.

Podczas naświetlania następuje dysocjacja haloidku srebra, przyczem wyzwała się brom. Ilość wolnego bromu wzrasta coraz bardziej w miarę zwiększenia czasu naświetlania; brom, dyfundując ku powierzchni emulsji, niszczy zarodzie srebra, tworząc w niem ponownie bromek srebra.

W ten sposób, przy bardzo silnych naświetleniach, występuje osłabienie zaczernienia.

Pogląd ten nie tłumaczy dalszego zwiększania się zaczernienia poza obszarem solaryzacji.

Przeciwko temu pogładowi wypowiedzieli się Eggert i Noddack⁴⁾, którzy drogą analizy chemicznej stwierdzili, że ilość srebra w emulsji naświetlonej stale wzrasta zarówno przed osiągnięciem solaryzacji, jak w samym obszarze solaryzacji i po jego przekroczeniu.

Wobec tego Eggert i Noddack oraz Scheffers⁵⁾ zajęli odmienne stanowisko: mianowicie uzależnili ściśle zjawisko solaryzacji od procesu wywoływania.

Zasadnicze punkty poglądów Scheffersa, opartych na badaniach mikroskopowych emulsji fotograficznej, wywołanej i utrwalonej, można streścić w następujący sposób.

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 455, 1890.

2) ZS f. wiss. Phot. 23, 377, 1925.

3) Phot. Korrespond. 576, 1910; ZS, f. Phys. 29, 387, 1924.

4) Ber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. N° 39, 1921, ZS. f. Phys. 20, 299, 1923, Naturwissenschaften 3, 57, 1927.

5) ZS. f. Phys. 20, 109, 1923.

W emulsji solaryzowanej, wywołanej i utrwalonej, zmniejszeniu zaczernienia towarzyszy zmniejszenie ilości wywołanego srebra. Obliczenia S c h e f f e r s a wykazały jednak, że ilość ziaren srebra w emulsji wywołanej i utrwalonej stale wzrasta w miarę wzrostu naświetlania aż do obszaru solaryzacji, a w tym obszarze nie zmniejsza się, jak zaczernienie i ilość srebra, lecz osiąga pewną wartość graniczną.

Ponieważ więc ilość srebra w emulsji solaryzowanej, wywołanej i utrwalonej, zmniejsza się, a ilość ziaren pozostaje stała, więc ziarna są drobniejsze i każde ziarno zostaje jak gdyby zahamowane w swym rozwoju.

Solaryzacja jest więc całkowicie związana z wywoływaniem, przyczem ziarna solaryzowane działają słabiej przy wywoływaniu, a więc srebro trudniej się w nich wydziela, aniżeli w ziarnach mniej naświetlonych.

Zjawisko to, iż srebro trudniej wydziela się podczas wywoływania w ziarnach z dużą ilością zarodki srebra, aniżeli w ziarnach z niewielką ich ilością, jest prawdopodobnie wywołane przez jakąś zmianę czynnych zarodki obrazu utajonego.

Jak przypuszcza S c h e f f e r s, zarodki srebrze obrazu utajonego odgrywają przy wywoływaniu rolę katalizatorów. Działanie katalizatorów zależy od ich powierzchni czynnej, a więc osłabienie procesu wywoływania przy solaryzowanych ziarnach można wytłumaczyć przez zmniejszenie czynnej powierzchni srebra. To zmniejszenie może powstać jedynie w ten sposób, że w ziarnach z dużą ilością zarodki srebrowych, jakimi są właśnie ziarna solaryzowane, zachodzi koagulacja zarodki i, skutkiem tego, powierzchnia czynna srebra, odgrywająca rolę przy katalizie, zmniejsza się.

Potwierdzeniem tego poglądu jest zauważone przez S c h e f f e r s a oddziaływanie na obraz utajony czynników, zwiększających lub zmniejszających dyspersję srebra. Czynniki, zwiększające dyspersję hamują, opóźniają solaryzację; czynniki, zwiększające koagulację, solaryzację przyśpieszają. Ponowne podnoszenie się krzywej zaczernień po przekroczeniu obrazu solaryzacji, S c h e f f e r s tłumaczy w następujący sposób.

Bezpośrednie zaczernienie, wywołane przez bardzo silne naświetlenie, jest w tym przypadku tak znaczne, iż nadaje ono fliszy dużą gęstość, bez względu na to, że przy wywoływaniu może zachodzić tylko minimalna redukcja $AgBr$.

Dla ostatecznego wyjaśnienia sprawy należałoby zastosować możliwie dokładną metodę dla zbadania, czy zmniejszenie ilości wydzielonego srebra w obszarze solaryzacji następuje bezpośrednio przy naświetlaniu, czy też podczas wywoływania.

Najczulszą ze znanych metod jest analiza röntgenowska; przytem jest to metoda, pozwalająca na bezpośrednie zbadanie danego preparatu bez wprowadzania jakichkolwiek czynników dodatkowych.

Zastosowano więc, podobnie jak przy poprzednich badaniach emulsji¹⁾, metodę Debye'a i Scherrera, przytem technika pracy pozostała ta sama.

Preparat umieszczano wzdłuż osi komory walcowatej, uwzględniając warunki, które pozwalały najdogodniej wyzyskać odbicie styczne i sprowadzić do minimum rozproszenie dyfuzyjne.

Decydującem dla rozstrzygnięcia zagadnienia byłoby więc zbadanie, czy ilość wydzielonego srebra stale zwiększa się w miarę wzrostu czasu naświetlania. Dla wyjaśnienia, czy solaryzacja jest związana z wywoływaniem, należało używać do badań emulsji niewywołanej.

Badano więc w ściśle identycznych warunkach²⁾ emulsję naświetloną i tylko utrwaloną dla obszaru zaczerwień, poprzedzającego solaryzację, dla obszaru solaryzacji i wreszcie dla obszaru, znajdującego się daleko poza solaryzacją.

Na röntgenogramie emulsji normalnie naświetlonej nie udało się wykryć żadnych pierścieni, na röntgenogramie emulsji solaryzowanej wystąpiły słabe pierścienie srebra, zaś na röntgenogramie emulsji bardzo silnie naświetlonej otrzymano bardzo wyraźny układ wszystkich pierścieni, właściwych srebru krystalicznemu.

Dla dokładniejszego zbadania emulsji normalnie naświetlonej, fotografowano ją jeszcze przy użyciu lampy z żarzącą się katodą firmy Siemens, przyczem po bardzo długim naświetlaniu (około 70 godzin) na röntgenogramie wystąpiły bardzo słabe ślady najwyraźniejszych pierścieni srebrowych.

Zdolność rozpraszająca preparatu zależy od ilości zawartego w nim srebra, otrzymane rezultaty świadczą więc o tem, że ilość srebra w emulsji w miarę zwiększania czasu naświetlania stale wzrasta, przyczem w emulsji normalnie naświetlonej jest ona tak nieznaczna, iż daje się wykryć z wielką trudnością.

Wyniki te zdają się potwierdzać teorię Eggerta i Noddacka, w każdym razie są zupełnie sprzeczne z założeniami Lüppo-Cramera i Edera.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 17 czerwca 1929.

¹⁾ Spr. i Pr. P. T. F. III, 131, 1927.

²⁾ Rura gazowa Haddinga-Siegbahna, antykatoda miedziana, napięcie około 70 KV, natężenie prądu w rurze 10 mA. Czas naświetlania około 50 godzin.

Witold Kessel.

O nowych serjach rezonansowych par telluru.

Sur les nouvelles séries de résonance des vapeurs de tellure.

S o m m a i r e.

Pour compléter le schéma des niveaux d'énergie dans les molécules diatomiques de tellure, l'auteur a excité de nouvelles séries de résonance. Il est aisé d'exciter une luminescence de résonance, en utilisant comme source de lumière excitatrice des étincelles condensées entre électrodes de divers métaux. Cependant ce moyen d'excitation est loin d'être parfait car les raies du spectre des étincelles sont très nombreuses et fort larges; il en résulte que les séries de résonance sont en général de très faible intensité. Si de plus, comme c'est le cas presque général, plusieurs séries apparaissent simultanément, leur étude sur les photographies obtenues à dispersion relativement faible reste toujours fort délicate sinon tout à fait impossible. Il est d'autre part impossible d'utiliser les appareils à dispersion plus forte à cause de la faible intensité.

Parmi les nombreuses étincelles utilisées par l'auteur deux ont donné un résultat suffisamment net; c'étaient les étincelles de zinc et de magnésium. La lumière émise par l'étincelle de zinc excite deux séries de résonance; l'une surtout, excitée par la raie $\lambda_0 = 4723 \text{ \AA}$, est très nette.

Les termes trouvés dans cette série ne sont pas nombreux. Je n'ai pu mettre en évidence que quatre termes à $\lambda > \lambda_0$ et quatre à $\lambda < \lambda_0$ (fig. 1, A rayonnement excitateur, B rayonnement excité).

Les fréquences des raies de cette série peuvent être données par la formule

$$\nu = 21172 - 243n + 0.53n^2.$$

Les valeurs calculées et observées sont réunies dans le tableau 1 du texte polonais.

En utilisant le schéma du spectre d'absorption donné par M. Rosen on constate que cette série est due aux molécules qui passent de l'état normal $n = 8$ à l'état excité correspondant à $n' = 3$. Le nombre des termes

antistokesiens mis en évidence ici est trop petit; il est possible que ces raies soient réabsorbées par la vapeur de tellure.

Dans la lumière de l'étincelle de magnésium il y a une très forte raie $\lambda = 4481 \text{ \AA}$ qui excite une série de résonance, composée de 4 termes antistokesiens et 8 termes normaux (la fig. 2 A donne une photographie et la fig. 3 une courbe microphotométrique de cette série).

Elle peut être représentée par la formule

$$\nu = 22316 - 241 n + 0,53 n^2.$$

Les fréquences sont réunies dans les tableaux 2 et 3. J'ai utilisé aussi l'arc au cuivre comme source de lumière excitatrice. La fig. 4 A donne la photographie de la série obtenue et la fig. 5 la courbe microphotométrique correspondante. La raie excitatrice est $\lambda_0 = 4063 \text{ \AA}$ correspondant à $n = 2$, $n' = 16$. Il y a dans la série 18 termes de fréquence inférieure à ν_0 et 2 termes de fréquence plus élevée; leurs fréquences sont réunies dans le tableau 3. La colonne de droite contient les nombres calculés d'après la formule

$$\nu = 24612 - 245 n + 0,53 n^2$$

et la colonne de gauche les valeurs mesurées.

Les nouvelles séries obtenues permettent de compléter le tableau de niveaux donné par M. Rosen et représenté dans la fig. 6.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 18 juin 1929.

W chwili obecnej rozporządzamy kilkoma metodami badania poziomów energetycznych cząsteczek i atomów. Pomiędzy nimi wyraźne wyniki daje metoda widm rezonansowych.

Powstawanie świecenia rezonansowego w parach wieloatomowych wyjaśnia ogólna teoria widm pasmowych. Wyobrażamy sobie mieszaninę cząsteczek o różnych liczbach atomów, których wzajemny stosunek ilościowy jest regulowany przez prawa statystyczne. Ponadto, ruch cieplny cząsteczek wytwarza równowagę pomiędzy cząsteczkami o różnych stanach kwantowych oscylacyjnych i rotacyjnych nawet bez wzbudzenia z zewnątrz. Jeżeli daną parę naświetlimy wiązką jednobarwną o częstości ν takiej, aby energia $h\nu$ była ściśle równa różnicy energii pomiędzy rzeczywiście istniejącym poziomem energetycznym cząsteczki niewzbudzonej, a pewnym możliwym stanem cząsteczki wzbudzonej, to przeprowadzimy cząsteczkę do owego stanu wzbudzonego. Cząsteczka ta, pozostawiona sama sobie, wraca do

stanu cząsteczki niewzbudzonej, z możliwą zmianą liczby kwantowej rotacyjnej o jeden i dowolną zmianą liczby kwantowej oscylacyjnej. Skutkiem tego jest emisja światła o częstości naogół innej, niż wzbudzającego. Jeżeli poziom końcowy będzie energetycznie niższy od początkowego, otrzymamy wyrazy antistokesowskie o częstości wyższej od częstości prążka wzbudzającego. W przeciwnym przypadku otrzymamy prążki stokesowskie.

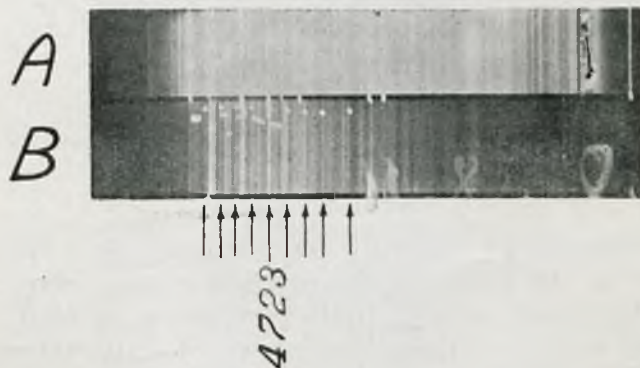
Z tego wynika, że metody widm rezonansowych pozwalają wyodrębnić niejako ze zbioru cząsteczek, znajdujących się w różnych stanach, pewien określony typ cząsteczki i ten właśnie badać.

Dotychczas były zbadane trzy serje, wypromieniowywane przez dwuatomowe cząsteczki telluru [J. Rakowicz-Pogorzelska¹), B. Rosen²)].

Celem pracy niniejszej było rozszerzenie badań dawniejszych i uzupełnienie schematu poziomów energetycznych, podanego przez Rosena.

Łatwo się przekonać, że wszystkie prawie iskry skondensowane wzbudzają wyraźną fluorescencję. Dokładniejsze badania przekonywują jednak, że światło iskry w małym stopniu nadaje się do wzbudzania widm rezonansowych. Szerokie i bardzo liczne prążki widma iskry sprawiają, że na kliszy otrzymujemy chaotyczny zbiór zachodzących na siebie seryj, których uporządkowanie przedstawia znaczne trudności szczególnie przy stosowaniu przyrządów o niewielkiej dyspersji.

Wyniki dodatnie dała iskra cynkowa. Wzbudzoną przez nią serję widzimy na rys. 1 (*A* promieniowanie wzbudzające, *B* wzbudzone). Ponie-



Rys. 1.

waż większość prążków o falach dłuższych od fali prążka wzbudzającego przypada na obszar małej czułości kliszy, ogólna liczba prążków tej dzie-

¹) J. Rakowicz-Pogorzelska, Spr. i Pr. P. T. F., 7, 1926.

²) B. Rosen, ZS. f. Phys., 43, 1927.

dziny, występujących na kliszy, jest niewielka: sięga ona zaledwie 4; antistokesowskich prążków zaobserwowano również 4. Dalsze wyrazy niktą wśród bardzo słabych serj krótkofalowych.

Zbyt mała liczba wyrazów w serji, znaczna szerokość prążków, wynikająca z ich budowy, jak się okazało, bardzo złożonej, oraz wpływ zmian temperatury na położenie prążka na kliszy, sprawiły, że dokładność pomiarów jest niewielka. Częstości prążków tej serji dają się wyrazić następującym wzorem

$$\nu = 21172 - 243 n + 0,53 n^2.$$

Dane liczbowe są zebrane w tablicy 1.

Tablica 1.

Serja λ 4723 Å.

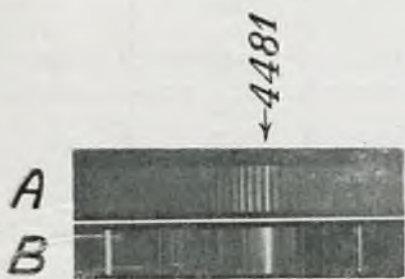
n	λ	ν zmierzone	ν obliczone
— 4	4 513	22 158	22 152
— 3	4 565	21 905	21 906
— 2	4 617	21 659	21 660
— 1	4 669	21 417	21 415
0	4 723	21 172	21 172
+ 1	4 778	20 929	20 929
2	4 834	20 686	20 688
3	4 891	20 443	20 448
4	4 946	20 218	20 208

Prążek, wzbudzający omawianą serję, znajduje się w obszarze pasma o głowicy $\nu = 21 185$, odpowiadającej przejściu ze stanu normalnego $n = 8$ do stanu wzbudzonego $n' = 3$, jeżeli przyjmiemy schemat *R o s e n a*. Należałoby się zatem spodziewać ośmiu prążków antistokesowskich.

Z pomiędzy innych iskier, iskra pomiędzy elektrodami magnezowemi daje światło, nadające się do wzbudzania promieniowania rezonansowego. Prążek 4481 Å, znajdujący się w obszarze pasma o głowicy $\nu = 22377$, co odpowiada przejściu ze stanu $n = 5$ do $n' = 6$, wzbudza bardzo silną pojedynczą serję rezonansową. Na kliszy rys. 2 (*A* promieniowanie wzbudzone, *B* wzbudzające) oraz na mikrofotogramie (rys. 3) widać wyraźnie

4 prążki antistokesowskie oraz 8 normalnych. Z wymierzenia i obliczenia okazało się, że dają się one uporządkować we wzór

$$\nu = 22316 - 241 n + 0,53 n^2.$$



Rys. 2.



Rys. 3.

Zestawienie danych liczbowych mamy na tablicy 2.

Tablica 2.

Serja λ 4481 Å.

n	λ	ν zmierzone	ν obliczone
- 4	4292	23 299	23 288
- 3	4335	23 068	23 044
- 2	4385	22 805	22 800
- 1	4434	22 552	22 557
0	4481	22 316	22 316
+ 1	4528	22 084	22 075
2	4578	21 843	21 836
3	4630	21 593	21 598
4	4678	21 376	21 360
5	4730	21 141	21 124
6	4787	20 889	20 889
7	4846	20 635	20 655
8	4907	20 379	20 421 (?)

Wreszcie zrobiono próbę zastosowania łuku miedziowego jako źródła wzbudzającego. Zalety łuków metalicznych są zrozumiałe, jeżeli uwzględnimy fakt, że liczba prążków łuku jest stosunkowo mniejsza. Przy pierwszym doświadczeniu łuk palił się niemal bez przerwy 8 godzin, dając możliwość dwukrotnego sfotografowania wzbudzonej przezeń serji: próbnego, oraz

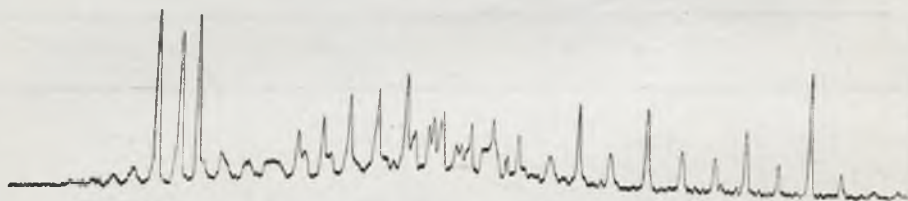
podanego na reprodukcji rys. 4 (*A* promieniowanie wzbudzone, *B* wzbudzające). Mikrofotogram mamy na rys. 5.

Łatwo stwierdzić, że została otrzymana serja, wzbudzana przez prążek λ 4063 Å.

Jeżeli porównamy fotografie promieniowania rezonansowego i łuku miedzianego, to zauważymy, że prążków rozproszonych prawie wcale



Rys. 4.



Rys. 5.

niema. Uderza za to bardzo silne występowanie na kliszy prążka 4481 Å *Cu*, którego położenie jest bardzo bliskie do 4481 Å *Mg*, a szczególnie trzech prążków zielonych 5220, 5153 i 5106 Å. Byłyby to prążki, wzbudzające jeszcze inne serje, które, jako o mniejszym natężeniu, nie zostały otrzymane na kliszy.

Prążek 4063 Å nie znajduje się w obszarze żadnego z pasm, podanych w schemacie absorpcyjnym *R o s e n a*. Ekstrapolując, można przypuszczać, że odpowiada on przejściu ze stanu normalnego $n = 2$ do stanu $n' = 16$.

Częstości prążków znalezionej serji spełniają wzór

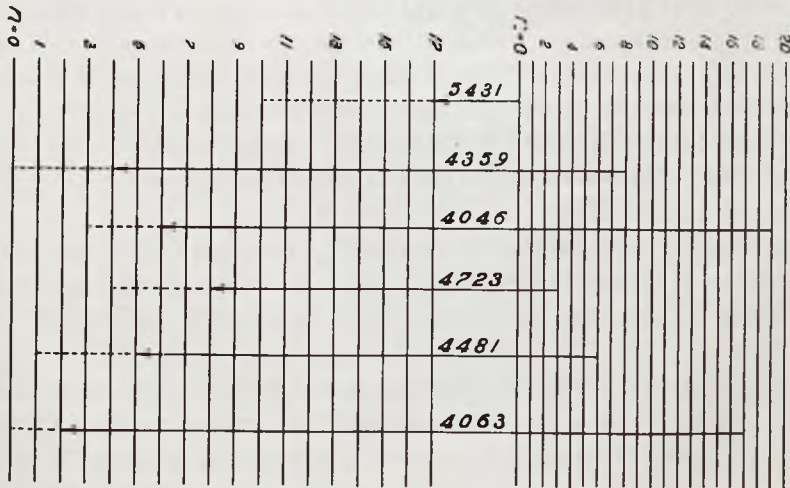
$$\nu = 24612 - 245 n + 0,53 n^2.$$

Tablica 3 daje zestawienie znalezionych doświadczalnie i obliczonych częstości.

Tablica 3. — Serja λ 4063 Å.

n	λ	ν zmierzone	ν obliczone
- 2	3987	25 081	25 104
- 1	4025	24 844	24 857
0	4063	24 612	24 612
+ 1	4105	24 360	24 367
2	4145	24 125	24 123
3	4187	23 883	23 878
4	4230	23 640	23 640
5	4275	23 391	23 380
6	4316	23 169	23 162
7	4365	22 909	22 924
8	4410	22 675	22 687
9	4460	22 421	22 450
10	4508	22 182	22 160
11	4544	22 007	22 082
12	4597	21 753	21 749
13	4648	21 514	21 519
14	4698	21 285	21 287
15	4750	21 052	21 058
16	4808	20 868	20 830
17	4855	20 597	20 602
18	4920	20 325	20 375

Otrzymane serje pozwalają uzupełnić schemat poziomów podany przez Roseną (rys. 6).



Rys. 6.

S t r e s z c z e n i e. Stosując światło skondensowanych iskier Zn i Mg oraz łuku Cu , wzbudzono nowe serje rezonansowe par telluru. Serje te zostały uporządkowane i wyznaczono stałe ich wzorów. Są one zgodne z układem poziomów energetycznych, proponowanym przez *Rosena* dla dwuatomowej cząsteczki telluru.

Panu Profesorowi Dr. *S. Pińkowskiemu* składam serdeczne podziękowanie za łaskawe wskazanie mi tematu oraz za życzliwe kierownictwo pracą.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 18 czerwca 1929.

Witold Kessel.

O złożonej budowie wyrazów serji rezonansowej par telluru.

Sur la complexité des termes du spectre de résonance des vapeurs de tellure.

Sommaire.

En étudiant le spectre de résonance des vapeurs de tellure M. Rosen¹⁾ a remarqué que les différents termes des séries de résonance ne sont pas simples mais présentent une certaine structure, analogue, supposait-il, aux doublets mis en évidence par Wood²⁾ dans la vapeur d'iode. Cependant l'examen plus détaillé n'a pas pu être effectué par M. Rosen.

Ces recherches exigent l'application de spectrographes à forte dispersion qu'on n'a pas pu appliquer avant d'avoir élaboré une méthode permettant d'exciter le rayonnement de résonance suffisamment intense.

J'ai pu atteindre ce but en me servant de deux dispositifs. Le premier se composait d'une lampe à mercure ayant la forme d'un tube droit, soudé à l'intérieur d'un récipient cylindrique en silice contenant la vapeur étudiée. L'axe de la lampe était perpendiculaire à celui du récipient. Les électrodes en fer, refroidies au moyen d'une circulation d'eau, étaient fixées par des rodages. La partie centrale de l'appareil était placée dans un four électrique dans lequel on pouvait maintenir la température constante jusqu'à 800° C (fig. 1).

Dans le second dispositif la lampe avait la forme d'un anneau circulaire qui entourait le récipient en silice mentionné ci-dessus et contenant la vapeur de tellure. L'appareil était placé dans le même four électrique (fig. 2).

Les meilleures conditions d'observation d'une forte intensité de rayonnement des séries de résonance correspondaient à la température de 600° C environ. L'intensité du courant utilisé dans la lampe était de 5 à 7 ampères.

¹⁾ B. Rosen, *ZS. f. Phys.* 43, 1927.

²⁾ R. W. Wood, *Phil. Mag.* 35.

La radiation de résonance obtenue dans ces conditions était d'une intensité remarquable; ainsi, la pose d'une minute était suffisante pour obtenir une photographie de la série connue, excitée par la raie 4358,5 Å du mercure en utilisant un spectrographe d'une luminosité moyenne. Les photographies des différents termes de cette série ont été faites au moyen d'un grand spectrographe à 9 prismes donnant une dispersion de 1 Å par millimètre de la plaque.

Les photographies prises dans ces conditions ont demandé des temps de pose variant de 45 minutes à deux heures.

Les clichés obtenus montrent la présence d'une série bien développée et dont les différents termes présentent des structures fort compliquées. L'élément fondamental de chaque terme consiste en un doublet, composé de raies distantes de 0,5 Å et d'intensités inégales. La courbe microphotométrique obtenue au moyen du microphotomètre de Moll montre que la raie de longueur d'onde plus courte est plus intense comme le montrent les fig. 3 et 4, se rapportant au doublets 4312,2—4312,6 et 4266,2—4266,7 Å.

Il est intéressant de constater que le terme qui correspond à la raie excitatrice est également un doublet caractérisé par la même distance des composantes (v. fig. 5).

Les fréquences des raies de cette série peuvent être représentées par la formule

$$\nu = 0,53 n^2 - 246,7 n + 22\,942 \pm \Delta\nu.$$

+ $\Delta\nu = 1,1$ correspond aux raies plus intenses des doublets et $-\Delta\nu = -1,1$ aux raies moins intenses.

Les fréquences des raies observées sont réunies dans le tableau 1 du texte polonais.

Outre le doublet fondamental nous trouvons encore des termes dont la structure est plus complexe.

La fig. 6 donne le microphotogramme pour le terme $n=1$, la fig. 7 pour $n=2$.

On voit que ces termes comprennent des raies supplémentaires dont les longueurs d'onde sont données dans le tableau 2, ces raies sont généralement plus faibles que le doublet fondamental et demandent d'être étudiées plus à fond. Pour le moment il n'est pas possible de préciser leur origine: proviennent-elles d'une excitation secondaire ou bien d'un mécanisme plus complexe que ne prévoit la théorie de Lenz d'émission des spectres de résonance.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 18 juin 1929.

Dawniejsze prace nad widmami rezonansowemi par telluru wykazywały, że poszczególne wyrazy serji nie są pojedynczemi prążkami. R o s e n¹⁾ wyznacza długości fali prążków towarzyszących, widząc w tem analogję do znanych zjawisk, wykrytych w parze jodu przez R. W. W o o d a²⁾, który wykazał, że każdy z wyrazów serji rozkłada się na dwa prążki. L e n z³⁾ tłumaczy powstawanie tych dubletów, zakładając, że cząsteczka w czasie pomiędzy wzbudzeniem a wypromieniowaniem może zmienić liczbę kwantową rotacyjną o 1, o ile nie zderzy się w tym czasie z inną cząsteczką. W razie zderzenia reguła wymieniona traci moc i liczba kwantowa rotacyjna może się zmienić o każdą wielkość.

Przeprowadzenie badań w tym kierunku wymaga stosowania spektrografu o bardzo wielkiej dyspersji, co z kolei pociąga za sobą konieczność wzbudzenia promieniowania rezonansowego o bardzo wielkiem natężeniu. Stosowane dotychczas sposoby wzbudzania promieniowania rezonansowego par telluru dawały świecenie o tak słabem natężeniu, że otrzymanie fotografii widma przy użyciu nawet spektrografu o niewielkiej dyspersji wymagało naświetlań kilkudziesięciogodzinnych. Z trudności tej udało mi się znaleźć wyjście, stosując dwie różne lampy. W pierwszym wypadku lampa rtęciowa w kształcie prostej rury kwarcowej, wtopiona w kwarcowe naczynko do fluorescencji, tworzyła z niem całość. Naczynko wraz z rurą było połączone z agregatem pomp i wygrzewane w piecu elektrycznym w ciągu dwóch tygodni. Kawalek telluru, uprzednio przedestyłowany w próżni, został wdystylowany do naczynka obejmującego rurę lampy i zostało ono odcięte płomieniem tlenowo-gazowym z zachowaniem wszelkich ostrożności, mających na celu uniknięcie wprowadzenia gazów z płomienia do naczynka. Następnie na szlify lampy zostały nałożone elektrody żelazne, chłodzone wodą. Lampa, której obydwie elektrody były żelazne, dotarte na stożkach do kwarcu i chłodzone strumieniem zimnej wody, była połączona stale z agregatem pomp. Wszystko to sprawiało, że nawet przy silnem obciążeniu lampy ciśnienie par rtęci było niskie i prążki wypromienianego widma wąskie.

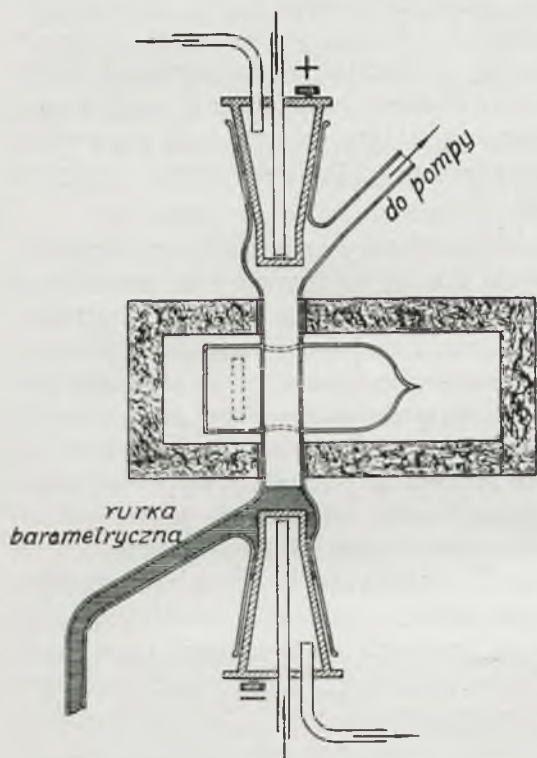
Naczynko z tellurem umieszczono w niewielkim piecyku elektrycznym z podłużną szczeliną z boku do obserwacji promieniowania rezonansowego. Z doświadczeń dawniejszych było wiadomo, że temperatura najkorzystniejsza do obserwacji serji rezonansowej, wzbudzanej przez prążek rtęci 4358,5 Å, wynosi 600° C. Piecyk został tak zbudowany, że temperaturę można było regulować i utrzymywać stałą do 800° C. Rys. 1 daje szkic całego urządzenia.

¹⁾ B. R o s e n, ZS. f. Phys., 43, 1927.

²⁾ R. W. W o o d, Phil. Mag., 35.

³⁾ L. e n z, Phys. ZS., 21, 1920.

Już przy słabym obciążeniu lampy, które z reguły wynosiło 5—7 amperów, otrzymano tak silne promieniowanie rezonansowe, że fotografia badanej serji rezonansowej, wzbudzonej przez prążek rtęci 4358,5 Å, mogła być dokonana przy jednominutowym naświetleniu i użyciu niezbyt świetlnego spektrografu.



Rys. 1.

Drugi sposób usuwał niedogodność, która polegała na tem, że do każdego naczynka musiała być budowana oddzielna lampa oraz wynikające z kształtu przyrządu trudności hodowania naczynka zawierającego parę fluoryzującą.

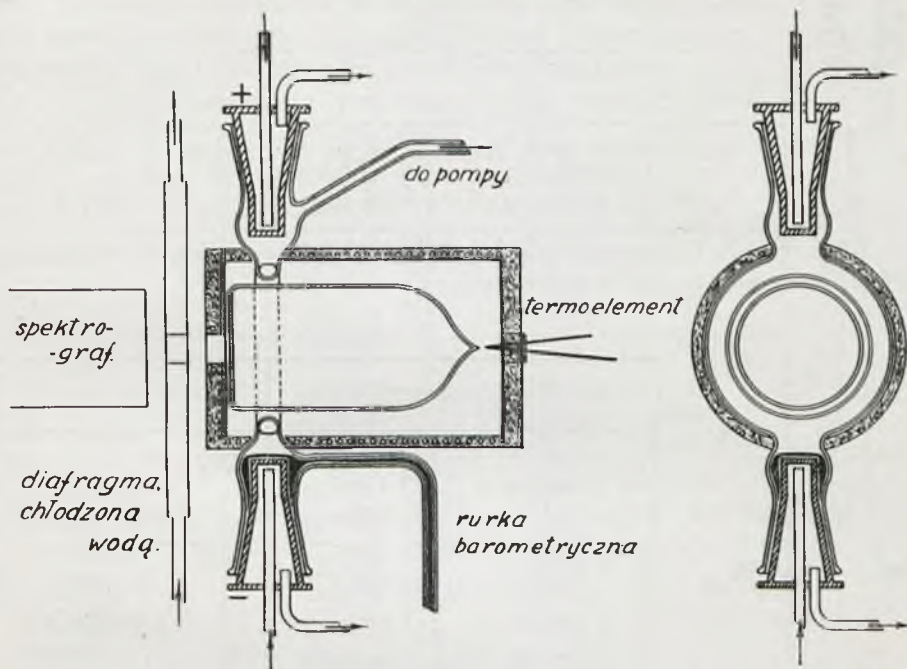
Lampie nadano kształt pierścienia, otaczającego naczynko ze wszystkich stron, co miało jeszcze tę dobrą stronę, że dawało mniej światła rozproszonego, jak w przypadku urządzenia pierwszego. Miało to ogromne znaczenie przy badaniu reemisji prążka wzbudzającego. Okoliczność ta dawała drugiej metodzie znaczną przewagę nad pierwszą pomimo cokolwiek mniej-

szego natężenia światła. Szkic urządzenia drugiego daje rys. 2.

Fotografie decydujące serji były otrzymane przy zastosowaniu wielkiego spektrografu o dziewięciu pryzmatach, dającego dyspersję, przenoszącą 1 Å na milimetr, i znaczną zdolność rozdzielczą. Spektrograf ten, porównywalny pod względem dyspersji z dużą siatką dyfrakcyjną, daje jednakowoż o wiele większą siłę światła, dzięki czemu fotografie widma rezonansowego mogły być otrzymywane przy naświetlaniu 45 min. Związując znacznie szczelinę, przedłużałem czas naświetlania do 2 godzin. Wobec niewielkiego rozmiaru klisz (6 × 13 cm) na jednej kliszy mieściło się zaledwie cztery do pięciu wyrazów serji. Na każdej fotografii widma, przeznaczonej do pomiaru, było nałożone widmo łuku żelaznego.

Otrzymane w ten sposób fotografie widma wykazują obecność rozwiniętej serji rezonansowej, której różne wyrazy wykazują jednak zawiłą budowę, niejednakową zresztą w różnych wyrazach.

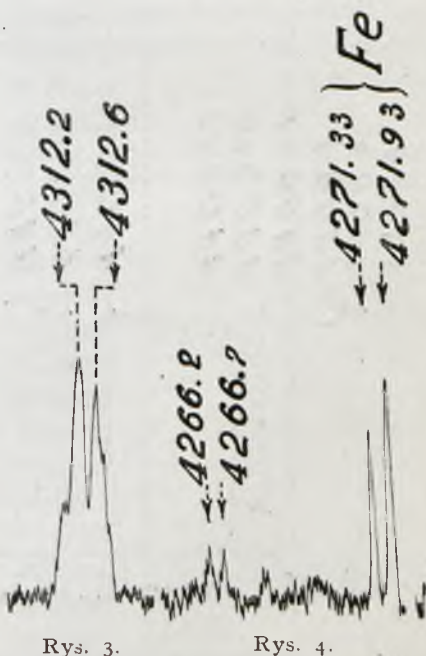
W znacznej ilości wyrazów serji podstawowym elementem są wyraźnie zróżniczkowane dwójki o odległości $\Delta\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ i nierównym natężeniu,



Rys. 2.

jak to wykazują krzywe mikro-fotometryczne, otrzymane zapomocą samozapisującego mikrofotometru M o l-l a. Natężenie prążka bardziej krótkofalowego jest z reguły większe, jak to widać z przytoczonych mikro-fotogramów.

Rys. 3 i 4 przedstawiają krzywe mikro-fotometryczne pierwszego i drugiego prążka antistokesowskiego. Jest rzeczą godną uwagi, że prążek $n=0$ okazał się również dwójką o tej samej odległości prążków, z których jeden dokładnie odpowiada prążkowi wzbudzającemu, drugi jest bardziej długofalowy. Widać to z mikrofotogramu przedstawionego na rys. 5.



Rys. 3.

Rys. 4.

Ten fakt jest zrozumiały, gdyż w istocie nie mamy tutaj do czynienia z bezpośrednią reemisją prążka. Energia promienista pochłonięta jest zużyta na wzbudzenie cząsteczki; wypromieniowanie światła, związane z powrotem cząsteczki do stanu normalnego, zasadniczo nie może być różne od takiegoż aktu, dającego dalsze prążki serii rezonansowej.

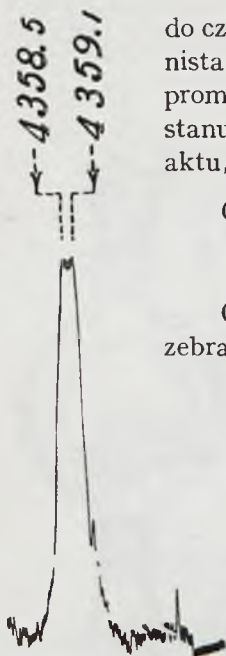
Częstości tych prążków mogą być ujęte we wzór.

$$\nu = 0,53 n^2 - 246,7 n + 22\,942,3 + \Delta\nu, \Delta\nu = \pm 1,1.$$

Częstości, odpowiadające poszczególnym wyrazom, są zebrane w tablicy I.

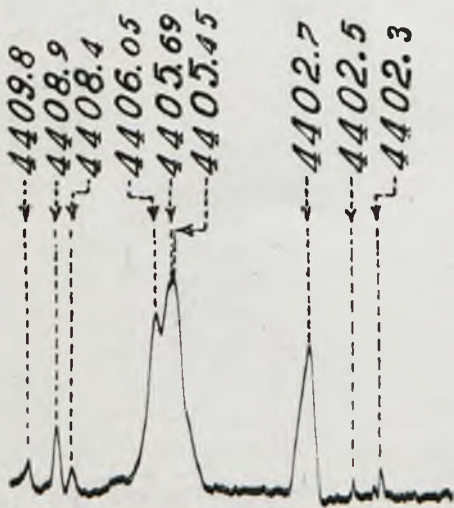
Tablica I.

n	ν zaobserwowane	ν obliczone
— 2	23 438,6	23 437,8
— 1	23 188,9	23 189,0
0	22 942,3	22 942,3
+ 3	22 206,8	22 207,0
4	21 959,7	21 964,0

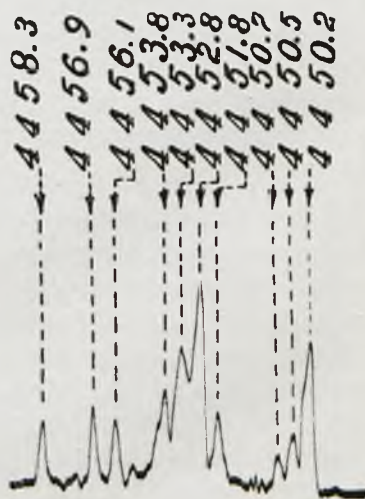


Rys. 5.

Oprócz dwójek zasadniczych spotykamy wyrazy o budowie bardziej złożonej. Rys. 6 przedstawia krzywą mikrofotometryczną wyrazu $n=1$, rys. 7 $n=2$.



Rys. 6.



Rys. 7.

Długości fal oraz częstości, odpowiadające różnym wyrazom serji, zebrane są w tablicy 2.

Tablica 2.

n	λ	ν	$\Delta \nu$
— 2	4266,2	23 439,8	} 2,5
	4266,7	23 437,3	
— 1	4311,6	23 193,2	} 2,1
	4312,2	23 190,0	
	4312,6	23 187,9	
0	4355,4	22 959,9	} 3,1
	4358,2	22 945,0	
	4358,5	22 943,6	
	4359,1	22 940,5	
	4361,5	22 927,9	
	4361,9	22 925,8	
+ 1	4402,3	22 715,1	
	4402,5	22 714,3	
	4402,7	22 713,2	
	4405,45	22 699,1	
	4405,69	22 697,9	
	4406,05	22 696,1	
	4408,4	22 684,0	
	4408,9	22 681,4	
	4409,8	22 676,8	
	2	4450,2	
4450,5		22 469,4	
4450,7		22 468,4	
4451,8		22 462,8	
4452,8		22 457,8	
4453,3		22 455,3	
4453,8		22 453,7	
4455,4		22 444,7	
4456,1		22 441,1	
4456,9		22 437,1	
4458,3		22 429,8	
3	4502,9	22 207,9	} 2,2
	4503,3	22 205,8	
	4503,8	22 203,5	

n	λ	ν	$\Delta\nu$
4	4552,8	21 964,5	} 2,2
	4553,2	21 962,3	
	4553,5	21 961,1	
	4554,1	21 958,2	
5	4603,5	21 722,6	
	4604,4	21 718,3	
	4605,1	21 715,0	
	4605,6	21 712,6	
	4606,1	21 710,3	
	4607,2	21 705,1	
	4607,8	21 702,3	
	4608,3	21 699,9	
	4608,8	21 697,6	
	4612,05	21 682,3	
6	4646,0	21 523,8	
	4650,0	21 505,3	
	4650,6	21 502,6	
	4651,6	21 497,9	
	4651,8	21 497,0	
	4652,2	21 495,2	
	4653,4	21 489,6	
	4654,5 ²	21 484,5	
	4655,1	21 481,8	
	4655,7	21 479,0	
	4656,9	21 473,5	
	4657,8	21 469,3	
	4659,2	21 462,9	
	4661,7	21 451,4	
7	4708,0	21 237,7	
	4709,3	21 234,5	
	4709,6	21 233,2	
	4710,2	21 230,5	
	4710,8	21 227,8	
	4711,45	21 224,8	
	4712,7	21 219,2	
	4713,4	21 216,1	
	4714,0	21 213,4	
	4714,7	21 210,2	

n	λ	ν	$\Delta \nu$
8	4755,4	21 028,7	
	4756,9	21 022,0	
	4757,9	21 017,6	
	4758,9	21 013,2	
	4759,3	21 011,4	
	4760,4	21 006,6	
	4761,3	21 002,6	
	4762,0	20 999,5	
	4762,4	20 997,8	

Fakty te wskazują, że teoria Lenza nie zdaje w całości sprawy z mechanizmu emisji seryj rezonansowych telluru. Możliwym jest również, że mamy tutaj do czynienia z bliżej nieznanymi zjawiskami wtórnymi, rozwikłanie których wychodzi poza ramy niniejszej pracy.

Streszczenie. 1. Wypracowano dwa sposoby, pozwalające na otrzymywanie promieniowania rezonansowego o bardzo wielkiem natężeniu.

2. Zbadano serję, wzbudzaną przez λ 4358,5 Å Hg. Okazało się, że poszczególne wyrazy wymienionej serji nie posiadają z reguły dwójkowej budowy.

Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu oraz za cenne rady i wskazówki, udzielone mi podczas pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 18 czerwca 1929.

Wanda Czapka.

Widmo ramanowskie para, meta i orto-xylolu.

Spectres de Raman des para, meta et ortho-xylènes.

Sommaire.

Lorsqu'on illumine certains corps avec de la lumière de fréquence ν_0 , on peut observer dans la lumière diffusée un rayonnement de fréquence $\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu$, où $\Delta\nu$ désigne une des fréquences propres des molécules diffusantes. On attribue certaines valeurs $\Delta\nu$, dans le cas de molécules d'une structure plus complexe, à des groupements d'atomes au sein de la molécule. On pourrait supposer que la position de ces groupements par rapport au reste de la molécule exerce une influence sur leurs fréquences. C'est pour répondre à cette question que nous avons fait les présentes recherches en prenant pour corps diffusant les para, meta et ortho-xylènes. On sait que ces combinaisons isomériques se distinguent par la position des groupes CH_3 à l'intérieur de la molécule.

Les substances étudiées, contenues dans un récipient en verre sibor d'une forme particulière, étaient illuminées par un arc au mercure (v. fig. 2), disposé dans le voisinage immédiat du récipient. L'arc dont les électrodes étaient refroidies avec de l'eau courante fonctionnait sous une tension constante de 110 volts et avec un courant de 10 ampères. On photographiait le spectre de la lumière diffusée en utilisant un spectrographe donnant une dispersion de 12 Å par millimètre de la plaque.

Les longueurs d'onde des diverses raies diffusées ainsi que les fréquences correspondantes sont données dans le tableau I du texte polonais; on voit que les spectres des trois xylènes ne sont pas les mêmes, mais que toutefois ils possèdent quelques raies communes, notamment celles dont les $\Delta\nu$ ont les valeurs 1 374 et 2 918. De plus, certaines valeurs de $\Delta\nu$ ne se répètent que dans deux sortes de xylènes:

	$\Delta\nu$	
para	1 180	
meta	1 180	723
ortho		724

Nous n'avons pas pu trouver de raies communes aux spectres de l'ortho et du para-xylène.

Les spectres des trois isomères sont représentés schématiquement sur la fig. 3. Les raies correspondant aux fréquences communes aux trois xylènes sont marquées d'une croix; celles communes aux para et méta sont indiquées au moyen d'un losange et celles communes aux méta et ortho au moyen d'un cercle.

Des mesures citées plus haut, on peut déduire que les changements de la position des groupes d'atomes à l'intérieur d'une molécule modifient certaines fréquences propres de cette dernière. Toutefois quelques fréquences particulières restent inaltérées ¹⁾.

L'objet du présent travail nous a été confié par le Prof. S. P i e ń k o w s k i auquel nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères pour l'intérêt et la bienveillance, avec lesquels il a suivi le développement de nos recherches.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 juin 1929.

i. W s t ę p. Wiemy, że, jeżeli naświetlimy światłem monochromatycznym jakikolwiek ośrodek stały, ciekły, lub gazowy, to wówczas, obok zwykłego zjawiska rozproszenia, nastąpi t. zw. zjawisko R a m a n a, przejawiające się w występowaniu w widmie światła rozproszonego prążków o długości fali różnej od długości fali, występującej w wiązce naświetlającej. Są to t. zw. prążki ramanowskie. Jeżeli przez ν_0 oznaczymy częstość fali wiązki padającej, to częstość nowych prążków, występujących w widmie światła rozproszonego, będzie dana przez $\nu_0 \pm \Delta\nu$. Zmiana częstości w fali rozproszonej ma miejsce skutkiem tego, że w akcie rozproszenia przez cząsteczkę fotonu padającego, jego energia zostaje zwiększona lub zmniejszona o wielkość $h\Delta\nu$. Podczas aktu rozproszenia zachodzi zatem pobranie czy oddanie energii przez cząsteczkę, energii, odpowiadającej wielkości kwantu jej drgań własnych.

¹⁾ Une étude analogue a été faite tout récemment indépendamment de la nôtre par A. D a d i e u et K. W. F. K o n l r a u s c h (Die Naturwissenschaften 17, 366, 1929). Ces auteurs n'ont pas publié jusqu'à présent de données numériques.

Wielu badaczy stwierdziło istotnie, że przyrosty częstości odpowiadają częstościom widm podczerwonych, charakterystycznych dla danych cząsteczek. Jednak pewne grupy atomów, wchodzące w skład różnych cząsteczek, mogą zachować swe drgania charakterystyczne, czego dowodzi np. praca Pringsheima i Rosena¹⁾ nad związkami organicznymi, zawierającymi grupę CH . Z drugiej strony jest rzeczą, nie ulegającą wątpliwości, iż na charakter drgań własnych wpływają nie tylko masy atomów drgających, lecz również i siły wiązań wewnątrz-cząsteczkowych, te zaś są uzależnione od wzajemnego ustosunkowania się grup w cząsteczce i, jak wiemy, nie są jednakowe w całym obszarze cząsteczki.

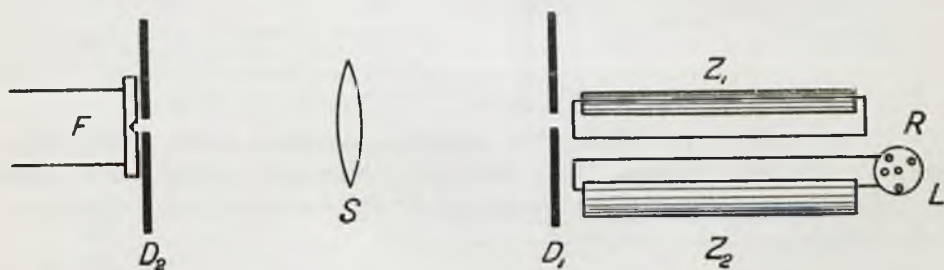
W związku z tem nasuwa się zagadnienie, czy zmiana położenia tych samych grup wewnątrz cząsteczki sprowadza zmiany jej drgań własnych.

Zadaniem niniejszej pracy było danie odpowiedzi na to pytanie na podstawie odpowiednio postawionych doświadczeń.

W tym celu należało zbadać widma ramanowskie związków izomerycznych, jak najbardziej odpowiadających wyżej wymienionym warunkom. Ze związków tych zbadano trzy typowe izomery: para, meta i orto-xylole. Wiemy, że te trzy odmiany xylole różnią się pomiędzy sobą rozmieszczeniem grup CH_3 .

2. Metoda doświadczalna. Metoda doświadczalna, mająca na celu otrzymanie dobrych zdjęć widm ramanowskich p-m-o-xylole polegała na następującym.

Światłem lampy rtęciowej L , naświetlano badaną ciecz, zawartą w rurce R , i wiązkę światła rozproszonego rzucano zapomocą soczewki S , na szklaną spektrografu F . Schemat tego urządzenia przedstawia się w sposób wskazany na rys. 1.



Rys. 1.

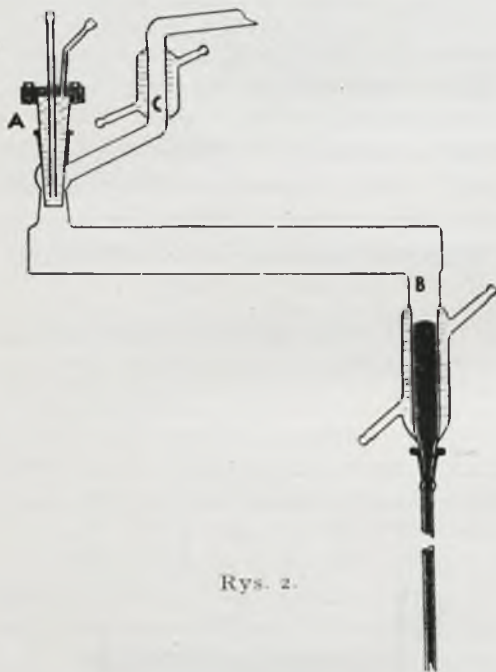
W celu uniknięcia rozprożeń pomiędzy naczyniem a soczewką z jednej strony, a soczewką i spektrografem z drugiej, ustawione były dwie przesłanki D_1 i D_2 ośmiomilimetrowej średnicy.

¹⁾ Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. 50, 741, 1928.

Odległość między naczyniem i spektrografem wynosiła 85 cm. Soczewka ustawiona była w ten sposób, aby na szczelinie spektrografu otrzymać ostry obraz ścianki naczynia, zawierającego ciecz rozpraszającą.

Ponieważ używany spektrograf posiadał dość znaczną dyspersję (12\AA na mm) i względnie niewielką rozwartość optyczną kolimatora (dając bardzo ostre prążki), czasy naświetlania kliszy sięgały 40 godzin.

Użyta w doświadczeniach lampa rtęciowa (rys. 2) o bardzo dużej mocy (110 woltów, 10 amperów) zbudowana była całkowicie z kwarcu, specjalnie do tej pracy. Lampa ta, połączona na stałe z pompą, posiadała jedną elektrodę żelazną *A*, wewnątrz chłodzoną strumieniem wody. Druga elektroda rtęciowa *B*, jak i odgałężenie *C* do pompy były również chłodzone. Przez podnoszenie zbiornika z rtęcią doprowadzano ją do zetknięcia z elektrodą żelazną, poczem rozciągano łuk do długości 35 cm przez opuszczenie zbiornika.



Rys. 2.

Tuż przy samej lampie i równoległe do jej osi ustawione było naczynie z cieczą badaną. Naczyniem tem była szklana rura o mniej więcej tej samej długości, co rura lampy, w celu wykorzystania jaknajgrubszej warstwy rozpraszającej cieczy.

Z obu stron posiadała ona płaskie okienka, przez które przechodziła wiązka światła rozproszonego. Naczynie zaopatrzone było w chłodnicę, w celu zabezpieczenia cieczy od wpływów zmian temperatury lampy.

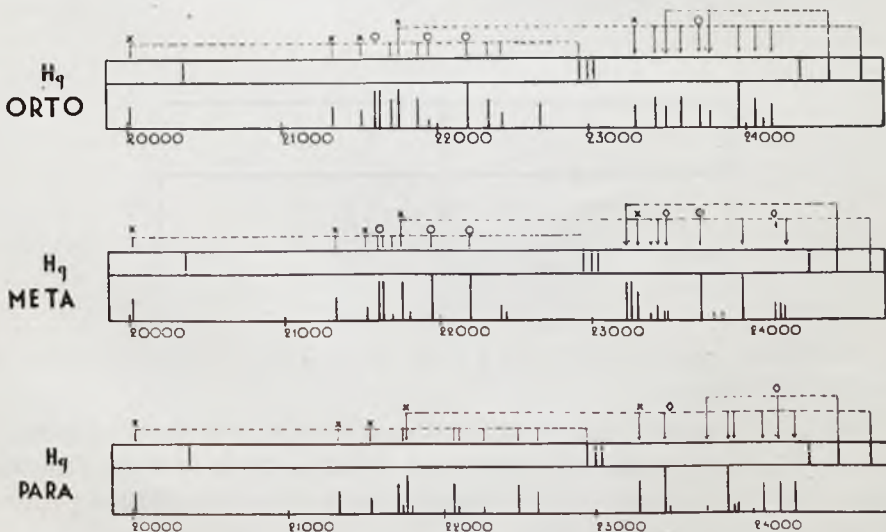
Aby wykorzystać jaknajwiększe natężenie światła, osłonięto lampę z jednej strony zwierciadłem cylindrycznym wklęsłym Z_2 i to samo zrobiono z przeciwnej strony, nakładając analogiczne, lecz o mniejszej średnicy, zwierciadło Z_1 na naczynie z cieczą.

3. Wyniki. W ten sposób otrzymano fotografie widm ramanowskich p-m-o-xylołu. Pomiaru tych fotografii dały wyniki, zebrane w tablicy I.

Tablica I.

		Para				Meta				Orto			
λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ	I	ν	$\Delta\nu$	λ	I	ν	$\Delta\nu$	λ	I	ν	$\Delta\nu$
4047	24 709	4124	1,5	24 248	461	4133	1,0	24 195	514	4131	1,0	24 207	502
		4155	1,5	24 067	642	4137	1,0	24 172	537	4140	2,0	24 131	578
		4184	0,5	23 900	810	4140	1,0	24 154	555	4171	3,0	23 975	734
		4188	3,0	23 877	832	4169	3,0	23 986	723	4215	1,5	23 724	985
		4250	0,5	23 529	1 180	4217	3,0	23 715	994	4226	2,0	23 663	1 046
		4254	3,0	23 507	1 202	4250	1,0	23 529	1 180	4260	2,0	23 474	1 235
		4286	1,5	23 331	1 378	4263	1,5	23 457	1 252	4286	1,5	23 331	1 378
		4589	2,5	21 791	2 918	4285	1,5	23 337	1 372	4589	2,5	21 791	2 918
					4589	2,5	21 791	2 918					
4078	24 521	4140	1,5	24 154	367	4297	2,5	23 270	1 251	4204	1,0	23 786	735
		4221	0,5	23 691	830					4245	1,5	23 557	964
4340	23 041	4578	0,5	21 843	1 198								
4359	22 941	4418	1,5	22 634	307	4459	0,5	22 426	515	4456	1,0	22 441	500
		4447	2,0	22 487	454	4464	1,0	22 401	540	4472	2,0	22 361	580
		4486	0,5	22 291	650	4502	3,0	22 212	729	4503	3,0	22 207	734
		4520	0,5	22 125	818	4558	3,0	21 939	1 002	4556	0,5	21 941	992
		4523	2,0	22 109	832	4599	0,5	21 743	1 198	4569	2,0	21 886	1 055
		4595	0,5	21 762	1 179	4610	2,5	21 691	1 250	4603	2,0	21 724	1 217
		4600	2,0	21 739	1 202	4636	1,0	21 570	1 371	4612	2,5	21 682	1 259
		4637	1,0	21 570	1 371	4687	1,5	21 335	1 606	4636	1,5	21 570	1 371
		4685	1,5	21 344	1 597	4994	1,5	20 024	2 918	4685	1,5	21 344	1 597
		4995	1,5	20 020	2 921					4994	1,5	20 024	2 917

Jak wykazują liczby tablicy I, oraz szkic tych widm, wyznaczony w skali częstości (rys. 3), zgodnie z przewidywaniem, widma poszczególnych izomerów różnią się między sobą.



Rys. 3.

Prążki o pewnych wartościach powtarzają się wielokrotnie, dając tem pewność właściwego ich przyszerogowania, wszystkie one jednak odpowiadają zmniejszeniu częstości — nie mogłam natomiast stwierdzić obecności ani jednego prążka antistokesowskiego.

Nateżenia prążków są dość różne, lecz jest zachowana równoległość pomiędzy nateżeniem prążka padającego i odpowiedniego ramanowskiego, t. zn., odpowiadające im ($\Delta\nu$) zgadzają się co do swoich nateżeń.

Analizując położenia oddzielnych prążków ramanowskich w różnych izomerach, możemy stwierdzić iż naogół $\Delta\nu$ dla prążków poszczególnych izomerów są różne.

Jednak istnieją częstości $\Delta\nu$ wspólne widmom wszystkich trzech xyloli. Są to częstości zebrane w tablicy II.

Tablica II.

	$\Delta\nu$	
para	I 374	2 920
meta	I 372	2 918
orto	I 374	2 918

Ponadto istnieją częstości drgań wspólne tylko dwum grupom, a mianowicie meta i orto, oraz meta i para xylolu. Wskazuje to tablica III.

Tablica III.

	$\Delta\nu$	
para	I 180	
meta	I 180	723
orto		724

Natomiast grupy para i orto-xylolu nie posiadają częstości, które byłyby tylko im wspólne.

Na rys. 3 prążki, odpowiadające częstościom wspólnym wszystkim trzem xylolom, są oznaczone krzyżykami, wspólne dwum kółkami i kwadracikami; przyczem kwadraciki oznaczają częstości wspólne dla para i meta, a kółka dla meta i orto-xylolu.

Z danych powyższych wynika, że położenie grupy atomów w cząsteczce wywiera wpływ na drgania poszczególnych grup, zachowując jednak pewne drgania niezmiennione ¹⁾).

Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za udzielenia tematu i za cenne rady i wskazówki, jakich mi nie szczędził w czasie wykonania pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 20 czerwca 1929.

¹⁾ Niezależnie od niniejszej pracy ukazała się w *Naturwissenschaften* 17, 366, 1929, krótka notatka A. Dadiou i K. W. F. Kohirauscha, dotycząca tego samego tematu, jednak bez podania wyników liczbowych.

Jerzy Starkiewicz.

O fluorescencji benzolu w temperaturze —180° C, wzbudzonej promieniowaniem jednobarwnem.

Sur l'excitation monochromatique de la fluorescence du benzène à —180° C.

S o m m a i r e.

La répartition des intensités dans les spectres de fluorescence des solutions des substances organiques ne dépend pas de la longueur d'onde du rayonnement excitateur. Ce fait est établi par les résultats des travaux de nombreux auteurs parmi lesquels il faut citer surtout A. Jabłoński¹⁾. Cependant ces travaux se rapportaient aux solutions peu visqueuses; ce caractère du spectre de fluorescence ne peut être admis qu'avec restriction dans le cas des solutions fluorescentes de grande viscosité et surtout dans le cas des solutions solides. En effet ces solutions excitées par un rayonnement de longueur d'onde comprise dans le domaine de la bande d'émission donnent un spectre dont la partie antistokesienne est considérablement affaiblie²⁾. On peut expliquer ces faits par les chocs moléculaires grâce auxquels l'énergie absorbée serait toujours répartie de la même façon entre les longueurs d'onde du spectre de fluorescence.

Pringsheim³⁾, en décrivant la fluorescence de la vapeur du benzène, remarque qu'on peut expliquer l'indépendance de la répartition des intensités, non seulement par les chocs, mais par un autre procès intramoléculaire dont le résultat serait une répartition statistique d'énergie entre les molécules de différents états d'excitation. Cette supposition, bien probable dans le cas de la fluorescence des solutions des composés organiques, ne semble pas être en accord avec le phénomène d'excitation monochromatique de la fluorescence de la vapeur du benzène à de faibles pressions. On n'ob-

¹⁾ A. Jabłoński, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. fasc. VII, 1, 1926.

²⁾ J. Starkiewicz, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. IV, 73, 1929.

³⁾ P. Pringsheim, Handbuch der Physik, vol. XXIII, p. 528.

serve dans ces conditions qu'une petite partie des raies du spectre complet qui apparaît sous des pressions plus élevées. Il paraissait donc probable que dans la fluorescence du benzène solide à la température de -180°C (lorsque l'influence des chocs moléculaires est très restreinte) on pourrait observer l'excitation d'une partie du spectre comme dans la fluorescence de la vapeur du benzène sous une pression diminuée. Dans le présent travail il s'agissait de se rendre compte, si ce sont les chocs qui jouent un rôle essentiel dans le phénomène de l'indépendance de la répartition des intensités, ou bien si, conformément à la supposition de *Pringsheim*, c'est le mécanisme intramoléculaire qui est responsable de ce phénomène. Dans ce dernier cas le caractère de la fluorescence du benzène à la température de -180°C ne devrait pas dépendre de la longueur d'onde excitatrice.

La fig. 1 représente la disposition des appareils. La fluorescence était excitée par le rayonnement d'une lampe à mercure ou d'étincelles entre électrodes en zinc ou cadmium. Le diaphragme *DD* permettait de choisir parmi les raies de la lumière excitatrice, dispersée par le prisme *P*, celles qui étaient propres à l'excitation. La couche de benzène était déposée sur une plaque en laiton dont la partie inférieure était plongée dans l'air liquide, le tout étant introduit dans un vase de *Dewar* en quartz, pourvu de petites fenêtres. De cette manière on pouvait avoir la certitude que la couche éclairée avait une température proche de -180°C . Les spectres de la fluorescence ont été examinés par la méthode photographique.

Sur les fig. 2 et 3 sont représentés les spectres de la fluorescence excitée par le rayonnement des étincelles au zinc et au cadmium. L'excitation n'était pas rigoureusement monochromatique parce que, dans le cas de l'étincelle au zinc il y avait deux raies qui prenaient part dans l'excitation, notamment celles de longueur d'onde 2502 et 2558Å; dans le cas d'excitation par la lumière de l'étincelle au cadmium — les raies 2265 et 2313Å. Les fig. 4 et 5 représentent les courbes du noircissement obtenues pour chaque spectre à l'aide d'un microphotomètre enregistreur de *M. Moll*. La comparaison de ces courbes permet de constater une ressemblance complète entre les spectres excités par de la lumière de différentes longueurs d'onde. La comparaison de ces spectres avec le spectre de fluorescence excitée par la raie 2537Å du mercure conduit à un résultat pareil.

Cette indépendance de la répartition des intensités dans le spectre de la fluorescence du benzène solide de la longueur d'onde excitatrice ne peut donc pas être attribuée à des chocs intermoléculaires dont le rôle est dans ces conditions fortement affaibli. L'interprétation des phénomènes observés pour les vapeurs conduit par contre à la conclusion que les chocs sont responsables de l'indépendance de la répartition des intensités. On peut expliquer cette différence essentielle en admettant que, pour un corps à l'état solide, les processus énergétiques intramoléculaires sont influencés

par une action mutuelle des molécules de telle manière que la répartition des intensités peut être indépendante de la longueur d'onde excitatrice. Cette supposition peut être admise non seulement dans le cas du benzène, mais aussi pour les solutions d'autres composés organiques.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 juin 1929.

I. W s t ę p. Rozkład natężeń promieniowania w widmach fluorescencji roztworów różnych substancji organicznych nie zależy od długości fali promieniowania wzbudzającego. Ten fakt znajduje potwierdzenie w pracach licznych autorów, wśród których należy przedewszystkiem wymienić J a b ł o ń s k i e g o¹⁾. Wszystkie te prace dotyczyły roztworów o małej lepkości.

W roztworach o dużej lepkości (jak glicerynowe), oraz w roztworach stałych (cukrowe, żelatynowe) również występuje ten charakter niezależności rozkładu natężeń od długości fali wzbudzającej z tem ograniczeniem, że jeśli fluorescencja jest wzbudzona przez promieniowanie o długości fali, przypadającej w obszarze widma emisyjnego, to antistokesowska część widma jest znacznie osłabiona. W każdym razie przy wzbudzeniu jednobarwnem, dostatecznie krótkofalowem, rozkład natężeń w widmie nie zależy zupełnie od długości fali wzbudzającej²⁾.

Za obserwowane fakty można wytłumaczyć we względnie prosty sposób przy pomocy hipotezy zderzeń międzycząsteczkowych, dzięki którym energia pochłonięta byłaby zawsze rozdzielana w jednakowy sposób między różne długości fali, występujące w widmie emisyjnym. Z punktu widzenia takiego założenia należałoby się spodziewać zmniejszenia wydajności fluorescencji przy wzbudzaniu bardziej krótkofalowem promieniowaniem, co w istocie zostało stwierdzone przez S z c z e n i o w s k i e g o³⁾. Natomiast nie znajduje na tej drodze wyjaśnienia fakt niezależności rozkładu natężeń, stwierdzony przez autora⁴⁾ dla roztworów bardzo lepkich przy wzbudzaniu promieniowaniem dostatecznie krótkofalowem.

P r i n g s h e i m⁵⁾ wypowiedział w zastosowaniu do fluorescencji pary benzolu pogląd, że niezależność rozkładu natężeń może być uwarunkowana przez inny, nie zderzeniowy mechanizm, który w wyniku nieznanego, we-

¹⁾ A. Jabłoński, Spr. i Pr. P. T. F., zes. VII, 1, 1926.

²⁾ J. Starkiewicz, Spr. i Pr. P. T. F., t. IV, 73, 1929.

³⁾ S. Szczeniowski, Spr. i Pr. P. T. F., zes. VII, 53, 1927.

⁴⁾ J. Starkiewicz, l. c.

⁵⁾ por. Handbuch der Physik, t. XXIII, str. 528.

wnątrzcąsteczkowych przemian doprowadzałby zawsze do tego samego, statystycznego rozkładu energii między szereg stanów końcowych. To przypuszczenie znajduje potwierdzenie w doświadczeniach nad rozkładem natężeń w widmach fluorescencji roztworów stałych. Zderzeniom może być natomiast przypisana rola dalszego rozdziału energii, co przejawiałoby się bądź w występowaniu fluorescencji antistokesowskiej, bądź w rozmyciu poszczególnych prążków widma w ciągle szerokie pasmo. Ciągły charakter widm fluorescencji może być zresztą związany nie tylko ze zderzeniami, lecz także z przyczynami głębszej natury, jak np. z asymetrią w budowie cząsteczki ¹⁾.

Powyższe przypuszczenie Pringsheima, bardzo prawdopodobne w przypadku fluorescencji roztworów złożonych barwników organicznych, nie znajduje potwierdzenia w zjawiskach wzbudzenia jednobarwnym promieniowaniem fluorescencji pary benzolu pod niskim ciśnieniem, obserwowanych przez Pringsheima i Reinmanna ²⁾ oraz Reinmanna ³⁾.

W widmie fluorescencji występuje wtedy tylko mała część prążków pełnego widma, ukazującego się w całości dopiero przy ciśnieniach wyższych. Zatem w przypadku fluorescencji pary niezależność rozkładu natężeń przy wzbudzeniach jednobarwnymi wiązkami może być całkowicie wyjaśniona przez zderzenia międzycząsteczkowe. Wobec tego nasuwało się przypuszczenie, że także we fluorescencji stałego benzolu przy temperaturze -180°C , kiedy wpływ zderzeń jest niewątpliwie znacznie ograniczony, winny wystąpić zjawiska podobne do tych, jakie stwierdzamy przy wzbudzeniu promieniowaniem jednobarwnym pary benzolu pod niskim ciśnieniem. Widmo fluorescencji stałego benzolu składa się w tej temperaturze z szeregu dosyć ostrych prążków, których ogólny układ i wzajemne położenie dobrze odpowiadają pasmom fluorescencji ciekłego benzolu. Zróznicowanie pasm na prążki składowe, występujące wyraźnie dopiero przy temperaturze -180°C (a nie np. przy -50°C , kiedy widmo posiada jeszcze charakter ciągły), stanowi najlepsze kryterjum, że przy tej temperaturze znaczenie zderzeń jest już bardzo wydatnie zmniejszone.

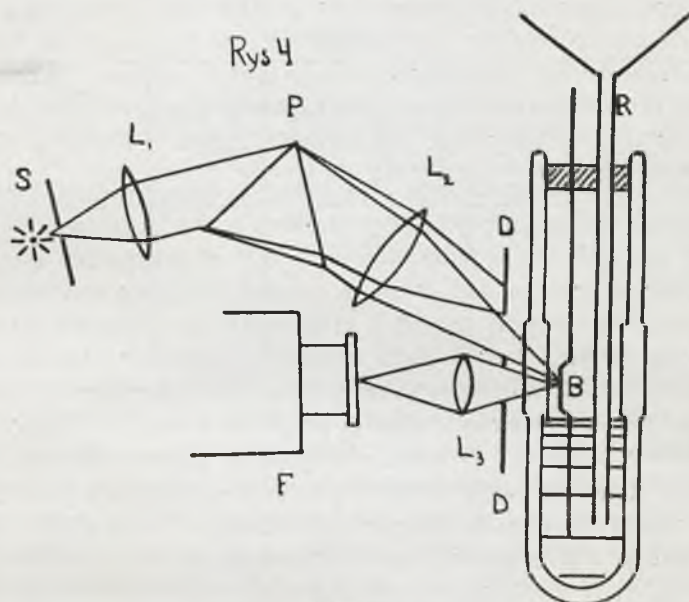
Celem niniejszej pracy było danie odpowiedzi na pytanie, czy przez wzbudzenie jednobarwnym promieniowaniem stałego benzolu przy temperaturze -180°C nie można otrzymać części prążków widma emisyjnego, względnie, czy rozkład natężeń między poszczególnymi prążkami nie ulega jakimś określonym zmianom, zależnie od długości fali promieniowania wzbudzającego. Wiąże się to z zagadnieniem roli zderzeń, czy też procesów wnątrzcąsteczkowych (zgodnie z przypuszczeniem Pringsheima) w zja-

¹⁾ por. prace V. Henri.

²⁾ P. Pringsheim i A. Reimann, *ZS. f. Phys.* 29, 115, 1924.

³⁾ A. Reimann, *Annalen d. Phys.* 80, 43, 1926.

wisku jednakowego rozkładu energii pomiędzy różne długości fali widma fluorescencji. W razie słuszności tego ostatniego przypuszczenia, charakter fluorescencji benzolu w temperaturze -180°C (t. zn. przy ograniczonej liczbie zderzeń) winien być niezależny od rodzaju wzbudzenia.



Rys. 1.

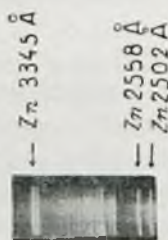
2. Metoda doświadczalna. Rys. 1 przedstawia układ przyrządów. *S* oznacza źródło światła. Do wzbudzenia fluorescencji stosowano promieniowanie lampy rtęciowej (kapilarnej), oraz iskry kadmowej i cynkowej. Promieniowanie to, rozłożone przez pryzmat *P*, rzucane było przy pomocy soczewki *L₂* na warstewkę stałego benzolu. Diafragma *DD* służyła do wydzielania z pośród prążków widma tych prążków, które były używane do wzbudzania fluorescencji.

Warstewka benzolu umieszczona była na podkładce metalowej (z blachy mosiężnej), zanurzonej swą dolną częścią w ciekłym powietrzu. Całość znajdowała się wewnątrz naczynia *D* e w a r a, wykonanego z kwarcu i zaopatrzonego w płasko-równoległe okienka. Warstewkę benzolu umieszczano przed okienkiem tuż ponad powierzchnią ciekłego powietrza, przyczem w miarę obniżania jej poziomu na skutek parowania, dolewano ciekłe powietrze rurką *R*.

W ten sposób można było mieć pewność, że temperatura warstewki naświetlanej była z dostateczną stałością utrzymywana na niskim poziomie, bardzo zbliżonym do temperatury -180°C , ze względu na dobre przewodnictwo metalowego podkładu.

Jak widać z rysunku, fluorescencja była obserwowana od strony naświetlanej powierzchni warstewki benzolu. Promieniowanie fluorescencji rzucono przy pomocy soczewki L_3 na szczelinę spektrografu kwarcowego o małej dyspersji. Stosowano dość duże szerokości szczeliny kolimatora, wskutek czego czasy naświetlenia były krótkie (nie przekraczały jednej godziny). Zaznaczyć należy, że jakkolwiek nie uzyskano w ten sposób takiego rozszczepienia poszczególnych prążków widma, jakie osiągnął Reiman, zróżnicowanie widma było zupełnie wystarczające dla naszych celów. Fotografje wykonywano na kliszach „Opta“ marki J. Jougla.

3. Wyniki. Na rys. 2 i 3 są przedstawione widma fluorescencji stałego benzolu, wzbudzone promieniowaniem iskry kadmowej i cynkowej. Wzbudzenie nie było ściśle jednobarwne, gdyż w przypadku iskry cynkowej wchodziły w grę prążki 2502 i 2558 Å, a przy wzbudzeniu iskrą kadmową prążki 2265 i 2313 Å. Ten fakt nie stanowił okoliczności ujemnej, gdyż, jeśliby wogóle było możliwe częściowe wzbudzenie widma emisyjnego, to wobec zróżnicowania widma absorpcyjnego¹⁾ dałoby się to prawdopodobnie osiągnąć nawet przez stosowanie pełnego promieniowania różnych iskier. Widma, otrzymane przy tych wzbudzeniach, składają się z dwunastu dość ostrych prążków, występujących dwójkami położonymi w przybliżeniu w równych odstępach od siebie. W ten sposób charakter widma odznacza się dużą regularnością.



Rys. 2.



Rys. 3.

Wyniki pomiarów długości fali zebrane są w tablicy I. Poszczególne dwójki prążków są w tej tabliczce oznaczone literami A, B, \dots, F , odpowiednio do oznaczeń przyjętych już dla fluorescencji benzolu. Poszczególne prążki każdej dwójki oznaczono odpowiednio literami małymi: a, a' i t. d. Wszystkie liczby są wartościami średnimi z szeregu pomiarów, otrzymanych dla różnych fotografij przy wzbudzeniu zarówno iskrą kadmową jak cynkową. Różnice pomiędzy poszczególnymi pomiarami nie przekraczają 3-5 Å, co przy zastosowanej dyspersji przedstawiało zgodność wystarczającą. Z powyższego wynika, że jeśli chodzi o długości fali poszczególnych prążków

¹⁾ A. Kronenberger i P. Pringsheim, *ZS. f. Phys.* 40, 75, 1927.

emisyjnych, to niema żadnych widocznych różnic między widmami fluorescencji, wzbudzonej promieniowaniem iskry kadmowej czy też cynkowej.

Na podkreślenie zasługuje regularność rozmieszczenia prążków w widmie, wyrażająca się przede wszystkim w stałości odstępów między odpowia-

Tablica I.

Grupy prążków	A		B		C		D		E		F	
	a	a'	b	b'	c	c'	d	d'	e	e'	f	f'
Prążek rozciągający się od do	3140	3098	3042	3004	2955	2917	2873	2836	2793	2761	2717	2632
	—	—	3052	3019	2969	2932	2888	2852	2810	2777	2730	2701
Długości fali prążków według Reimanna)	—	—	3038	3005	2952	2920	2867	2838	2787	?	2715	2686
	—	—	2050	3028	2979	2934	2883	2851	2791	2771	2720	2696
	—	—	—	—	2884	—	—	—	2812	2777	2728	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2735	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2740	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2744	—

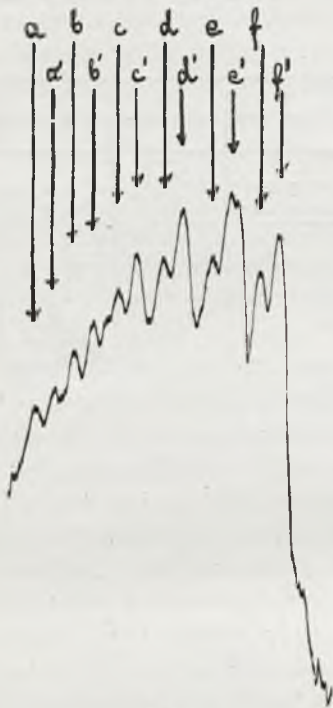
jącymi sobie prążkami dwójek. W tablicy II zebrane są pomiary długości fal, odpowiadających środkom poszczególnych prążków, oraz podane są ich wzajemne odstępów, wyrażone w Å. Stałość odstępów między odpowiadającymi sobie prążkami poszczególnych dwójek nie jest zresztą zupełna, gdyż niezależnie od rodzaju wzbudzenia odstęp ten wzrasta o około 10 Å w miarę zbliżania się do długofalowego krańca widma. Porównanie liczb tablicy II prowadzi również do wniosku, że zarówno w przypadku wzbudzenia iskry kadmową, jak cynkową, stały benzol wypromieniowuje to samo widmo fluorescencji. Ten wniosek znajduje potwierdzenie w porównaniu krzywych zaczernienia, otrzymanych przez fotometrowanie klisz przy

Tablica II.

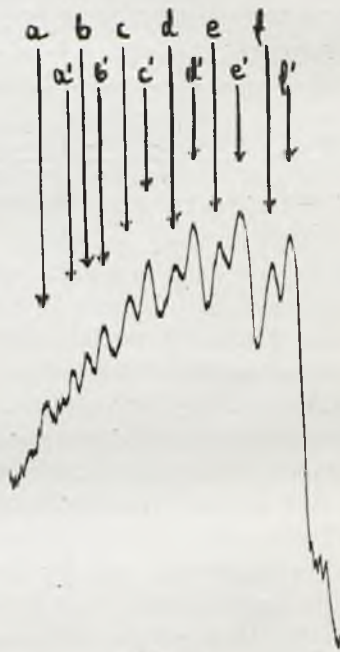
Środki prążków Wzbudzenie promieniowaniem		A	$\Delta\lambda$	B	$\Delta\lambda$	C	$\Delta\lambda$	D	$\Delta\lambda$	E	$\Delta\lambda$	F	$\Delta\lambda$
iskry cynkowej	Serja I	3140	93	3047	83	2964	83	2881	77	2804	80	2724	—
	Serja II	3103	89	3014	88	2926	79	2847	77	2770	76	2694	—
	$\Delta\lambda$	37	—	33	—	38	—	34	—	34	—	30	—
iskry kadmowej	Serja I	3139	91	3048	89	2959	79	2880	81	2799	77	2722	—
	Serja II	3094	84	3010	88	2922	80	2842	74	2768	79	2689	—
	$\Delta\lambda$	45	—	38	—	37	—	38	—	31	—	33	—

pomocy mikrofotometru Molla. Te krzywe (rys. 4 i 5) zdają sprawę ze względnego rozkładu energii, wypromieniowanej w poszczególnych prążkach. Stosunki zaczernienia w prążkach różnych widm, fotografowanych w możliwie zbliżonych do siebie warunkach, przedstawiają się zupełnie jednakowo, bez względu na długość fali promieniowania wzbudzającego.

Krótkofalowa krawędź każdego z prążków była bardziej ostra niż krawędź długofalowa, nieco zatarta i rozmyta. Zgadza się to dobrze z obserwacjami Reimanna nad fluorescencją stałego benzolu przy -180°C ,



Rys. 4.



Rys. 5.

wzbudzoną nierozłożonym promieniowaniem lampy rtęciowej. Przez zastosowanie dużej dyspersji Reimanna uzyskał lepsze rozszczepienie widma na prążki składowe; w każdym razie położenie najmocniejszych z tych prążków odpowiada ściśle krótkofalowym krańcom prążków, obserwowanych w niniejszej pracy. Wskazują na to długości fali prążków, wymienionych przez Reimanna, przytoczone dla porównania w tablicy I (prążki o największym natężeniu zaznaczono przez podkreślenie). Występowanie prążków słabszych jest przyczyną obserwowanego pozornego rozmycia i rozszerzenia się prążków do kilkunastu \AA w stronę fal długich. Nie biorąc pod uwagę różnego stopnia rozszczepienia, należy i w tym przypadku stwierdzić zupełne podobieństwo widm, wzbudzonych przez promieniowanie lampy rtęciowej oraz zastosowanych iskiei.

Ogólnym wynikiem przeprowadzonych doświadczeń jest stwierdzenie niezależności rozkładu natężeń energii, wypromieniowanej w poszczególnych prążkach widma fluorescencji stałego benzolu przy temperaturze

—180°C. Niezależność rozkładu natężeń nie może być przypisana zderzeniom cząsteczkowym, których wpływ w tych warunkach jest bardzo ograniczony. Zjawiska, obserwowane w parach, prowadzą natomiast do wniosku, że za niezależność rozkładu natężeń są odpowiedzialne zderzenia.

Tę zasadniczą różnicę można wytłumaczyć przyjmując, że w przypadku ciał stałych cząsteczki sąsiednie przez swe oddziaływanie na cząsteczkę wzbudzoną wpływają na przebieg procesów energetycznych wewnątrzcząsteczkowych w ten sposób, że rozkład natężeń może być niezależny od długości fali promieniowania wzbudzającego. Możliwe jest np. przypuszczenie, wyrażone przez Reimanna, że cząsteczka w stanie stałym nie ma możliwości pozostawania w różnych stanach rotacyjnych. Z tego punktu widzenia możnaby rozpatrywać widmo fluorescencji stałego benzolu przy temperaturze —180°C jako serję prążków, odpowiadających zerowemu stanowi rotacyjnemu. Rozkład natężeń między poszczególnymi prążkami tej serji byłby skuteczniejszy przez mechanizm wewnątrzcząsteczkowy bardzo złożony. Dla wytłumaczenia niezależności rozkładu natężeń należałoby i w tym przypadku założyć obecność wpływu cząsteczek sąsiednich na przebieg procesów wewnątrzcząsteczkowych.

Przypuszczenie powyższe może być stosowane z równym prawdopodobieństwem nie tylko w przypadku benzolu, lecz także roztworów innych związków organicznych tak w stanie stałym, jak ciekłym. Rolę istotną posiadałoby tutaj dostateczne zbliżenie cząsteczek. W miarę przechodzenia od roztworów stałych do coraz mniej lepkich, t. zn. w miarę wzrostu ruchliwości cząsteczek, mamy do czynienia z coraz większą zmiennością oddziaływań wzajemnych, co ogólnie można ująć nazwą zderzeń. W ten sposób obok głębszego, wewnątrzcząsteczkowego mechanizmu, odpowiedzialnego za niezależność rozkładu natężeń w widmie, można przyjąć mechanizm zderzeniowy jako czynnik wtórny, wpływający na rozkład natężeń oraz na ogólny charakter widma.

4. *Streszczenie.* Stosując wzbudzenie wydzielonemi grupami prążków widm iskry cynkowej i kadmowej, oraz lampy rtęciowej, stwierdzono niezależność rozkładu natężeń w prążkowym widmie fluorescencji stałego benzolu przy temperaturze —180°C od długości fali promieniowania wzbudzającego.

Kończąc, pragnę wyrazić najżywsze podziękowanie prof. dr. S. Pińkowskemu za cenne rady i serdeczną życzliwość, okazywaną mi w ciągu całej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Stanisława Harasimiukówna.

Zależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła wzbudzającego.

Influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice sur la répartition des intensités dans le spectre de fluorescence.

Sommaire.

Les travaux de Nichols et de Merritt¹⁾ et de Jabłoński²⁾ sur la répartition de l'énergie dans le spectre de fluorescence des substances organiques ont mis en évidence le fait de son indépendance de la longueur d'onde excitatrice.

Dans le cas des solvants à viscosité élevée, comme par exemple la glycérine, surtout aux basses températures et dans le cas des solutions solides, J. Starkiewicz³⁾ a mis en évidence l'influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice sur le spectre émis, notamment la partie antistokesienne correspondant à chaque excitation s'est trouvée presque complètement éteinte.

Toutes les solutions étudiées par ces auteurs possèdent un large domaine d'absorption non séparable en bandes distinctes. Il était intéressant d'examiner la question dans le cas des porphyrines qui possèdent dans la partie visible quelques nettes bandes d'absorption. Il y avait lieu de voir si l'excitation par des raies se trouvant dans le domaine des bandes particulières d'absorption modifiait le spectre de fluorescence et quelle était la nature de ces modifications.

Les recherches ont été effectuées pour des solutions d'hématoporphyrine dans l'ammoniaque; on constate alors la présence des cinq bandes

1) L. Nichols et E. Merritt, *The Phys. Rev.* 18, 403, 1904; 19, 18, 1904; 31, 328, 1910.

2) A. Jabłoński, *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* fasc VII, 1, 1926.

3) J. Starkiewicz, *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* IV, 73, 1929.

d'absorption (fig. 1, 2); on a aussi étudié des solutions de la même porphyrine dans la glycérine (absorption, fig. 3).

Les expériences ont été conduites de façon à obtenir sur la même plaque deux photographies des spectres de fluorescence excités par des raies de longueur d'onde différentes, soigneusement isolées par des filtres. La disposition des appareils est représentée par la fig. 4. La lumière d'un arc au mercure est projetée au moyen d'une lentille sur deux filtres placés l'un au-dessus de l'autre; elle traverse ensuite une petite cuve contenant la solution. Une deuxième lentille, dont l'axe est perpendiculaire à la première, projette l'image des faisceaux de la lumière de fluorescence sur la fente du spectrographe. Pour comparer les spectres, on s'est servi des courbes de noircissement obtenues au moyen du microphotomètre de M o l l.

Le spetre complet de fluorescence se compose de quatre bandes dans le rouge et d'une large bande dans la partie bleue-verte du spectre. L'expérience a montré que cette dernière n'est pas excitée par les raies 579 $m\mu$, 577 $m\mu$ et 546 $m\mu$ qui se trouvent dans la seconde et la troisième bande d'absorption. Cette bande n'est excitée que par les raies 436 $m\mu$ et 404 $m\mu$ du cinquième domaine d'absorption et son rayonnement obéit alors à la loi de S t o k e s. Cette sorte d'excitation n'est pas influencée par la viscosité de la solution étudiée; on a en effet obtenu le même résultat avec les solutions glycériques et ammoniacales (fig. 6, 7). Ce caractère indique que ce ne sont pas les chocs qui jouent le rôle décisif dans l'émission de cette bande.

Les recherches relatives aux bandes rouges sont en cours. On a mis en évidence une influence de la concentration de la solution sur la position des maxima de l'intensité (fig. 8, 10). Il semble aussi que, dans le cas des solutions à fortes concentrations, il y ait une influence de la longueur d'onde excitatrice sur la répartition d'énergie parmi les différentes bandes dans le spectre de fluorescence (fig. 11).

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 juin 1929.

1. W s t ę p. Z prac nad rozkładem energii w widmie fluorescencji roztworów pewnych substancji organicznych, np. eskuliny, fluoresceiny, rodaminu, wynika, że rozkład ten nie zależy od długości fali światła, wzbudzającego fluorescencję. Do dawniejszych prac, stwierdzających tę niezależność, należą prace N i c h o l s a i M e r r i t t a¹⁾. Wyniki ich jednak

¹⁾ L. Nichols i E. Merritt, The Phys. Rev. 18, 403, 1904; 19, 18, 1904; 31, 328, 1910.

są mało dokładne, głównie ze względu na użycie spektrofotometru do pomiaru natężeń światła, pozatem krzywe rozkładu natężeń posiadają zaledwie po kilka punktów. Dokładne pomiary Jabłońskiego¹⁾ dla roztworu fluoresceiny, wykonane metodą fotometrii fotograficznej, potwierdziły wyniki Nicholisa i Merritta, przytem do wzbudzania fluorescencji używano promieniowania monochromatycznego o długościach fal, wybranych z całej rozległości obszaru pasma pochłaniania.

Z pracy Starkiewicza²⁾ wynika zaś, że całkowita niezależność widma fluorescencji od długości fali wzbudzającej ma miejsce tylko w roztworach o małej lepkości (woda, alkohol). W roztworach o znacznej lepkości np. glicerynowych, a w szczególności w roztworach stałych, rozkład natężeń w widmie fluorescencji okazał się zależnym od długości fali wzbudzającej; przejawia się to w tem, że występowanie części antistokesowskiej pasma fluorescencji jest znacznie utrudnione.

Wszystkie badane przez powyższych autorów ciała fluoryzujące posiadają w widmie fluorescencji szerokie, pojedyncze pasmo. Inaczej mogą natomiast zachowywać się ciała fluoryzujące, posiadające kilka oddzielnych pasm zarówno w widmie fluorescencji, jak i pochłaniania. Aby jednak odpowiedź dana przez doświadczenie mogła być zupełnie wyraźna, należałoby tak wybrać ciała fluoryzujące, ażeby pasma pochłaniania możliwie mało zachodziły na siebie, to znaczy, aby nie było obszarów widmowych wspólnych dla kilku pasm. Dość trudno jest znaleźć ciała, całkowicie czyniące zadość tym wymaganiom. Jednak udało się znaleźć ciała, odpowiadające dość dobrze tym warunkom w porfirynach. W niniejszej pracy stosowano dwa rodzaje porfiryn a mianowicie: mezoporfiryny i hematoporfiryny, uprzejmie udzielonych przez profesora Zaleskiego.

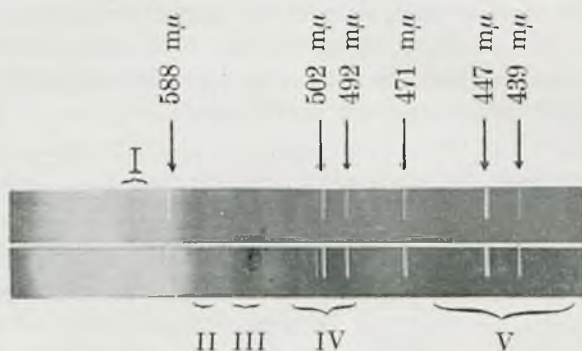
2. Absorpcja. Widmo pochłaniania różnych porfiryn zbadane już było przez Bois³⁾, który podał długości fal poszczególnych pasm, używając za źródło światła lampy Nernsta. W niniejszej pracy posługiwano się jako źródłem widma ciągłego w części widzialnej żarówką, w nadfiolecie zaś rurą wodorową. Fotografje były robione na kliszach „Ilford special rapid panchromatic“, pozwalających na usunięcie minimum czułość kliszy w części zielonej widma. Podczas fotografowania części widzialnej widma roztwór porfiryny znajdował się w szklanem naczynku o ściankach równoległych, przy fotografjach w nadfiolecie wlewano go do specjalnego naczynka, zaopatrzonego w kwarcowe okienka i pozwalającego na zmiany grubości

¹⁾ A. Jabłoński, Sp. i Pr. P. T. F. zesz. VII, 1, 1926.

²⁾ J. Starkiewicz, Sp. i Pr. P. T. F. IV, 73, 1929.

³⁾ E. Bois, Recherches spectrochimiques sur quelques porphyrines, 1927.

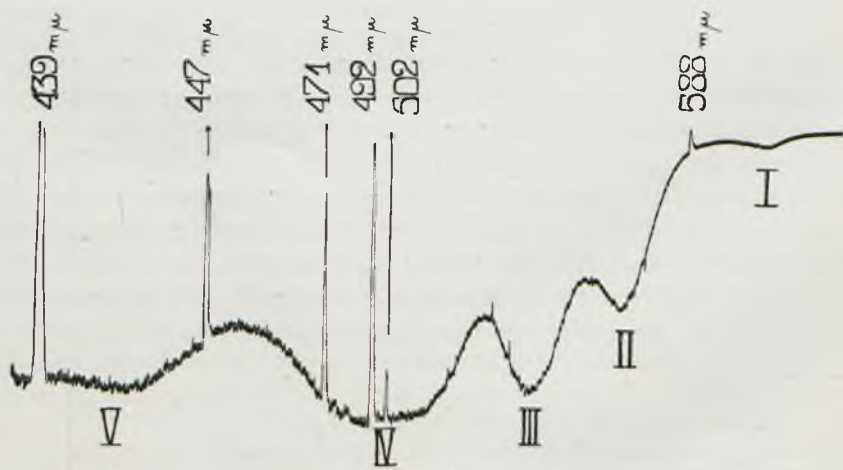
warstwy. Grubość warstwy cieczy była zmieniana od 0,5 mm do 10 cm. Rys. 1 przedstawia widmo pochłaniania hematoporfiryny w jedno.



Rys. 1.

normalnym roztworze amonjaku z nałożonemi prążkami helu. Składa się ono z pięciu pasm, których położenie określają następujące liczby:

Pasmo I	629 mμ — maximum	622 mμ — 615 mμ,
Pasmo II	585 mμ — „	558 mμ — 545 mμ,
Pasmo III	540 mμ — „	533 mμ — 520 mμ,
Pasmo IV	517 mμ — „	500 mμ — 460 mμ,
Pasmo V	448 mμ — „	390 mμ — 330 mμ,

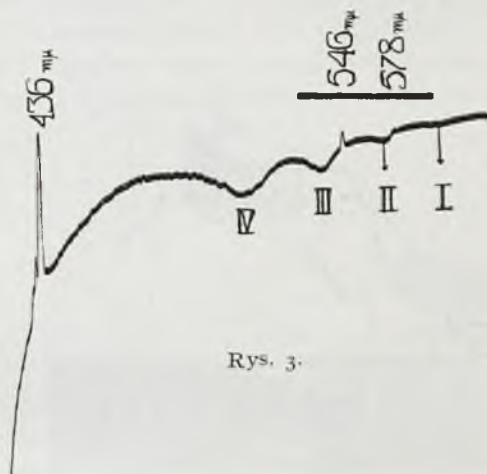


Rys. 2.

Na rys. 2 podana jest krzywa przezroczystości kliszy tegoż widma, otrzymana zapomocą mikrofotometru Molla. Rys. 3 przedstawia taką krzywą mikrofotometryczną dla widma pochłaniania roztworu hematorporfiryny w glicerynie z nałożonymi prążkami rtęci. Zaznacza się również na niej pięć pasm, może mniej wyraźnie niż na poprzedniej krzywej dla roztworu hematorporfiryny w amonjaku, ale fotografja ta była robiona zapomocą spektrografu o znacznie mniejszej dyspersji niż poprzednia.

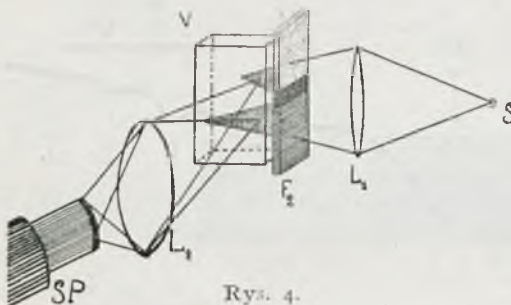
3. E m i s j a. Celem niniejszej pracy było zbadanie, czy i jak zmienia się widmo fluorescencji przy wzbudzeniu wiązkami światła monochromatycznego, wydzielonego z odpowiedniego widma prążkowego, a znajdującymi się w poszczególnych pasmach pochłaniania. Jako źródło światła, wzbudzającego fluorescencję, użyto łuku rtęciowego, którego prążki leżą w obszarze pasm pochłaniania porfiryń. Za monochromator służyły filtry, które pozwalały na rozporządzenie znacznie większem natężeniem światła niż przy monochromatyzowaniu przyzmatami. Jeden z filtrów był szklany, drugim był roztwór fioletu metylowego (przepuszczający prążki krótsze od $440\text{ m}\mu$ z bardzo nieznacznem osłabieniem, co sprawdzono spektroskopowo). Szklany filtr żółto-zielony przepuszczał prążki rtęci $579\text{ m}\mu$, $577\text{ m}\mu$ z drugiego pasma pochłaniania porfiryń i $546\text{ m}\mu$ z trzeciego pasma. Przez drugi przechodziły prążki $435\text{ m}\mu$, $434\text{ m}\mu$, $433\text{ m}\mu$, $407\text{ m}\mu$ i $404\text{ m}\mu$ z piątego pasma.

Metoda doświadczalna polegała na tem, by jednocześnie na kliszy otrzymać dwa widma fluorescencji, każde wzbudzone promieniowaniem o innych długościach fal. W tym celu ustawiono przyrządy w sposób wskazany na rys. 4. Silnie zbierająca soczewka L_1 rzuca światło lampy rtęciowej S na dwa filtry F_1, F_2 , ustawione jeden nad drugim tak, że w naczyniku V płasko-równoległym, stojącym tuż za filtrami, tworzyły się dwie ostro oddzielone wiązki jedna nad drugą, odpowiadające różnym długościom fali promieniowania lampy rtęciowej. Druga soczewka L_2 ustawiona pod kątem prostym do kierunku SL_1V zbiera światło fluorescencji, rzucając je na szczelinę spektrografu Sp . W ten sposób na różnych poziomach kliszy otrzymywano jednocześnie dwa widma fluorescencji, wzbudzone w tym samym czasie, w identycznych warunkach, a innymi długościami fali. Do



porównywania posługiwano się krzywami przezroczystości kliszy otrzymanymi przez fotometrowanie klisz zapomocą mikrofotometru Molla.

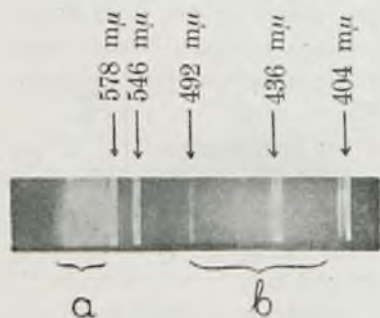
Ażeby wyrugować zupełnie wpływ reabsorpcji w przypadku, gdy zasięg wiązek fluorescencji w naczynku V różnił się znacznie wskutek różnych współczynników pochłaniania światła wzbudzającego fluorescencję, nieprzezroczystą zasłoną wydzielano równe części z obu wiązek.



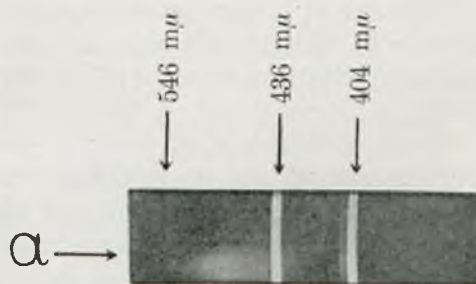
Rys. 4.

Ażeby sfotografować czerwone widmo fluorescencji porfiry, klisze musiały być uczulane na barwę czerwoną pinacjanolem, wskutek czego zmniejszała się czułość na inne barwy i słabe pasmo fluorescencji w części zielono-niebieskiej nie na każdej kliszy jest widoczne. Widać jednak wyraźnie na rys. 5 w widmie roztworu mezoporfiry w kwasie solnym, wzbudzonem całkowitem światłem łuku rtęciowego, prócz czerwonych pasm a , również pasmo b zielono-niebieskie. O pasmie, tem nic nie wspomina Bois¹⁾; przypuszczam, że z powodu słabych zdjęć nie otrzymywał go, gdyż, aby ono zaznaczyło się wyraźnie na kliszy, czerwone pasma muszą być bardzo silnie naświetlone.

Należało ustalić, czy to pasmo zielono-niebieskie wystąpi przy wzbudzeniu prążkami 579 m μ , 577 m μ , i 546 m μ , jako pasmo wybitnie anty Stokesowskie i jaki być może wpływ rozpuszczalników takich jak gliceryna



Rys. 5.



Rys. 6.

i amonjak o bardzo różnej lepkości. W tym celu ustawiłam przed naczynkiem z badanym roztworem wyżej wzmiankowane filtry, z których jeden

¹⁾ E. Bois, l. c.

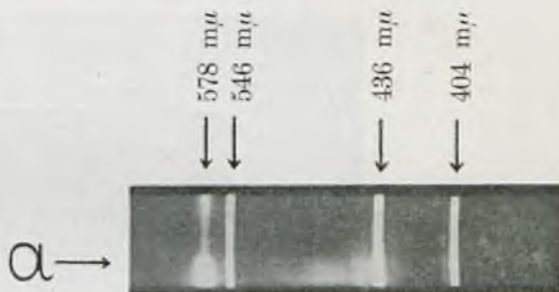
przepuszczał prążki z piątego pasma pochłaniania, drugi z trzeciego i drugiego pasma. Fotografia widma fluorescencji hematoporfiryny w glicerynie (rys. 6) wykazała, że pasmo to może być wzbudzone tylko prążkami z piątego pasma pochłaniania, a więc podlega prawu *Stokesa*. Widać je w dolnej części fotografii (widmo *a*), wówczas gdy w części górnej, która odpowiadałaby wzbudzeniu prążkami z drugiego i trzeciego pasma pochłaniania, nie znajdujemy śladu zaczernienia. Fotografia ta była zrobiona na kliszy nie uczulonej na barwę czerwoną, więc nie zaznaczyła się czerwona fluorescencja.

Takiego zachowania się hematoporfiryny w glicerynie można było spodziewać się, ponieważ lepkość gliceryny jest znaczna [porównaj pracę *Starkiewicza*¹⁾]. Takie same jednak wyniki otrzymałam dla ośrodka mało lepkiego, jakim jest jednonormalny roztwór amoniakalny (rys. 7, widmo *a*).

Ponieważ obserwacje nad hematoporfiryną w amonjaku i glicerynie wykazały, że zmiany w rozkładzie natężeń przy wzbudzaniu prążkami z różnych pasm pochłaniania dotyczą pasma zielono-niebieskiego, ustawiano tak przyrządy, by czerwona fluorescencja zaznaczyła się silniej przy wzbudzaniu prążkami z drugiego i trzeciego pasma pochłaniania niż z piątego, a mimo to nie zauważono wzbudzenia przez nie pasma zielono-niebieskiego. Wykazuje to, że nie same zderzenia są odpowiedzialne za podział energii między pasmami i że osobne pasmo (zielono-niebieskie) nie może być wzbudzone jako pasmo antistokesowskie.

Pasma czerwonej fluorescencji są wzbudzane przez każdy prążek padający w obszarze któregokolwiek z pasm pochłaniania. Zostało do ustalenia, czy w nich zachodzą i, jeżeli tak, to jakie zmiany w rozkładzie natężeń pomiędzy pasmami w zależności od długości fali światła wzbudzającego. Tutaj pojawiły się liczne komplikacje których rozwiązanie jest obecnie opracowywane.

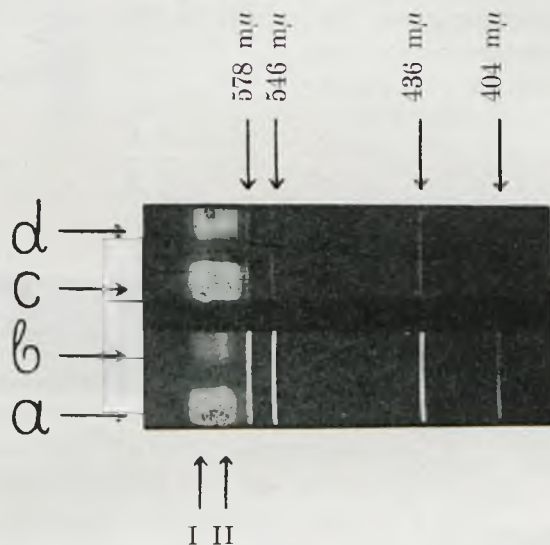
Widmo fluorescencji roztworów hematoporfiryny w glicerynie (rys. 8) wykazuje, że ze zmianą stężenia zmienia się rozkład natężeń pomiędzy



Rys. 7.

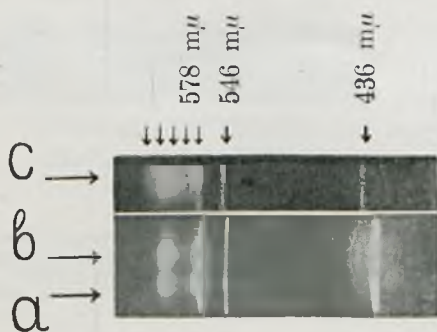
¹⁾ J. Starkiewicz, l. c.

pasmami, i tak w widmach *c*, *d*, odpowiadających większemu stężeniu najsilniej zaznacza się pasmo I, kiedy w widmach *a*, *b*, odpowiadających mniejszemu stężeniu, najmocniejsze jest pasmo II. Widma *a*, *c* są wzbudzone prążkami 436 m μ , 434 m μ , 404 m μ , a widma *b*, *d* prążkami 579 m μ , 577 m μ , i 546 m μ . Zależności od długości fali nie widać.



Ryc. 8.

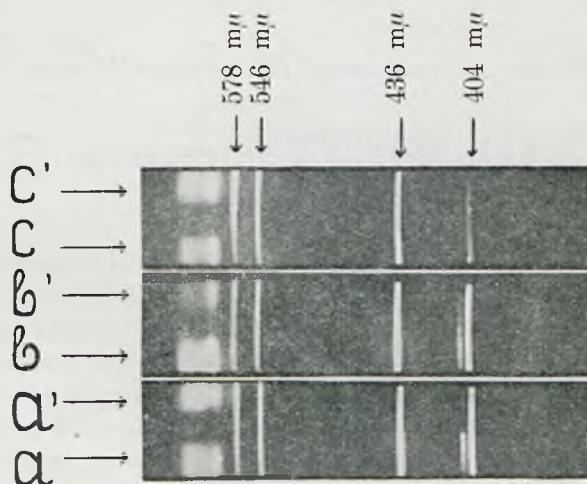
Widmo czerwonej fluorescencji roztworu hematoporfiryny w amonjaku składa się z czterech pasemek o nierównym natężeniu (rys. 9, widmo *c*). W pewnych jednak warunkach można wzbudzić tylko dwa pasma, które odpowiadają drugiemu i czwartemu (widma *a*, *b*) pełnego widma czerwonej fluorescencji. Widma *a*, *b*, są wzbudzone prążkami o innych długościach fal, nie zaznacza się jednak, by istniała zależność widma fluorescencji od długości fali wzbudzającej.



Rys. 9.

Przy innym stężeniu zostają wzbudzone pierwsze i trzecie pasmo pełnego widma, jak to wykazuje rys. 10, widma *b*, *b'*, *c*, *c'*. Są to widma roztworów o różnych stężeniach; (*b*, *b'* stężenia $\frac{1}{2} \cdot 10^{-4}$ gr/cm 3 , *c*, *c'* stężenia $1 \cdot 10^{-4}$ gr/cm 3 ; *a*, *a'* stężenia $5 \cdot 10^{-4}$ gr/cm 3).

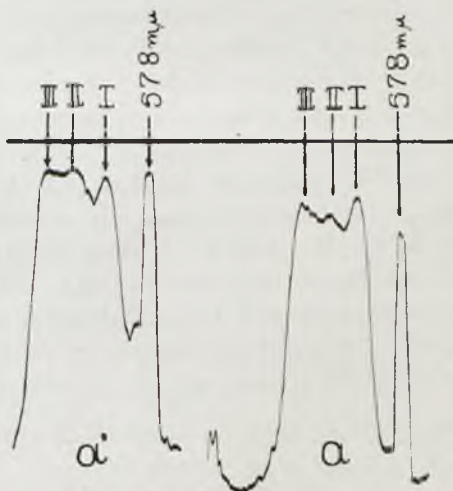
Fotografje *a*, *b*, *c* zostały otrzymane przy wzbudzaniu przez prążki 436 m μ , 434 m μ i 404 m μ ; *a'*, *b'*, *c'* przez 579 m μ , 577 m μ i 546 m μ . Widma *a*, *a'* składają się z trzech pasemek i wykazują zależność od długości fali wzbudzającej.



Rys. 10.

Wyraźniej wykazują tę zależność krzywe mikrofotometryczne *a*, *a'*, na rys. 11. W widmie *a* najslabsze jest pasmo II, najsilniejsze I, wówczas gdy w widmie *a'* najslabiej zaznacza się pasmo I, natężenie II-go równa się natężeniu III-go. Nieobecność czwartego pasemka najbardziej krótkofalowego, które wyraźnie występuje na fotografii rys. 9 widmo *c*, można tłumaczyć zbyt krótkim czasem naświetlania.

4. Streszczenie wyników. 1. Roztwory glicerynowe i amonjakalne hematoporfiryny (częściowo mezoporfiryny) wykazują zmianę widma fluorescencji w zależności od długości fali światła wzbudzającego. 2. Rozkład natężeń w widmie fluorescencji wyżej wzmiankowanych roztworów jest funkcją stężenia roztworu.



Rys. 11.

Składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskemu za powierzenie mi tematu tej pracy oraz za cenne wskazówki udzielane mi w ciągu jej wykonywania. Pragnę też złożyć wyrazy wdzięczności Panu Profesorowi Dr. Zaleskiemu za łaskawe udzielenie mi porfiryn.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 20 czerwca 1929.

Stanisław Mrozowski.

O fluorescencji i ciepłe dysocjacji. cząsteczek rtęci

Sur la fluorescence et la chaleur de dissociation des molécules de mercure.

S o m m a i r e.

Un grand nombre d'observateurs se sont occupés de la fluorescence de la vapeur de mercure ¹⁾. Mais ce n'est que depuis que N i e w o d n i c z a n s k i ²⁾ a montré qu'elle peut être excitée aussi bien dans la vapeur saturée que dans la vapeur non saturée qu'on a pu l'étudier dans des conditions déterminées de températures et de pressions.

Dans la première partie du travail, l'auteur a cherché comment dépend de la longueur d'onde excitatrice la distribution de l'intensité dans le spectre de fluorescence de la vapeur saturée. On excitait la fluorescence au moyen d'étincelles (*Zn, Al, Cu, Pb, Cd*) ou de l'arc au mercure. De temps en temps, on utilisait un monochromateur pour isoler une région étroite du spectre. Pour éviter l'influence de la réabsorption, on appliquait des températures aussi basses que possible. Comme l'auteur l'a montré précédemment ³⁾ la réabsorption change fortement la structure des bandes de fluorescence. Cependant les températures ont dû être assez élevées afin que l'absorption des raies excitatrices soit suffisamment forte. La répartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence est représentée par la fig. 1. La ligne continue se rapporte au cas de l'excitation par l'étincelle de *Zn*, la ligne pointillée à l'étincelle d'*Al*. Au-dessous on a placé le diagramme des bandes d'absorption; (*a*) désigne la bande présentant un maximum près de 4850Å; (*b*) celle qui possède un maximum voisin de 3300Å. On a trouvé que le rapport des intensités des bandes (*a*) et (*b*) est vraisemblablement indépendant de la longueur d'onde excitatrice entre 2900Å et 1850Å. (*c*) désigne la bande dont le maximum est 2650Å. Elle est intense, lorsque dans la fluorescence

¹⁾ P. ex. Hartley, Wood, Steubing, Philipps, Van der Lingen et Wood, Houtermans etc.

²⁾ C. R. Soc. Pol. de Phys. 3, 31, 1927; Nature 117, 555 et 118, 877, 1926.

³⁾ ZS. f. Phys. 50, 657, 1928.

la raie de résonance 2537\AA est forte (dans le cas de l'excitation par l'étincelle d'*Al* ou par l'arc au mercure refroidi; lorsque celui-ci n'est pas refroidi, cette bande est moins forte). Son intensité ne dépend pas de celle de la bande (*d*), qui possède une structure asymétrique et dont le maximum est près de 2540\AA . L'intensité de cette dernière est liée avec l'intensité de la bande (*f*) (de 2345\AA à 2010\AA) lorsqu'on l'excite par les longueurs d'onde inférieures à 2200\AA . La bande (*e*) (2345\AA) a une très forte intensité dans le cas de l'excitation par le rayonnement de l'étincelle d'*Al*; la longueur d'onde excitatrice est placée ici dans la bande (*g*) (1850\AA). Celle-ci n'a pas pu être observée par l'auteur à cause de l'absorption du prisme et de l'air. Une partie de l'intensité de (*e*) et toute l'intensité de (*f*) proviennent de l'excitation dans le domaine plus faiblement absorbé (peut-être 2100\AA — 1900\AA) ce qui a été montré par l'étude de la chute d'intensité le long de la traînée fluorescente. On a étudié de plus près la structure de la bande (*f*) dans le cas de l'excitation par le rayonnement total de l'étincelle de *Cd*, de *Zn* et d'*Al* (fig. 2). On a mesuré les longueurs d'onde correspondantes aux maxima (tabl. I) et on a trouvé en se servant de la méthode de K u h n¹⁾ les limites de convergence des deux séries de maxima des bandes excitées par les étincelles de *Zn* (○) et d'*Al* (×) (fig. 3).

Dans la seconde partie du travail, l'auteur a étudié l'influence de la température et de la densité de vapeur sur la répartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence. Le cas de la densité constante a été étudié à fond par N i e w o d n i c z a ń s k i²⁾. L'auteur s'est occupé des cas de la température constante et de la pression constante. Le cas de la température constante fut réalisé avec l'appareil, représenté sur la fig. 4. Les mesures effectuées au moyen du spectrophotomètre de H a u e r e t K o w a l s k i³⁾ ont montré que l'intensité de la bande (*a*) croît très vite lorsque la densité de la vapeur augmente. Cette intensité est en première approximation proportionnelle à la troisième puissance de la pression; l'accroissement devient encore plus rapide, si, dans la vapeur, se trouvent des traces de gaz étrangers éteignant la fluorescence. Comme on peut admettre que l'absorption croît proportionnellement à la concentration des molécules et par suite au carré de la pression, ce résultat montre que dans l'émission de la bande (*a*) un grand rôle est joué par les chocs intramoléculaires. On se demande ce que devient dans le cas d'un petit nombre de chocs l'énergie absorbée qui ne peut être émise dans la bande (*a*).

Il a fallu supposer qu'elle est émise sous forme d'une onde de plus courte longueur ce qui fut effectivement vérifié par les recherches. Une série de photographies du spectre furent prises à la même température,

¹⁾ ZS. f. Phys. 39, 77, 1926.

²⁾ ZS. f. Phys. 49, 59, 1928.

³⁾ Phys. ZS. 15, 322, 1914.

mais avec d'autres densités; dans ces conditions le noircissement de la bande (*f*) excitée par l'étincelle de *Zn* était le même; ces photographies montrèrent l'accroissement des bandes (*a*) et (*b*) lorsque la densité augmente. L'intensité de la bande (*d*) se comporte inversement à celle des bandes (*a*) et (*b*); cela peut être attribué à la réabsorption.

L'influence de la température de la vapeur non saturée dans le cas de la pression constante fut étudiée au moyen d'un tube en quartz, scellé et composé de deux parties. La première était tenue à une température constante T_1 qui définissait la pression de la vapeur dans la seconde partie. Dans celle-ci on excitait la fluorescence et la température était $T_1 > T_2$.

Les photographies (fig. 5 et 6) furent obtenues pour les températures $T_1 = 240^\circ$ (5) et $T_1 = 360^\circ$ (6). Quand à T_2 elle était 1) 365° , 2) 595° , 3) 825° . Nous pouvons déduire des fig. 5 et 6 qu'aux pressions les plus basses l'intensité des bandes (*a*), (*b*) et (*d*) décroît lorsque la température croît; l'intensité de la bande (*e*) croît au début et décroît ensuite.

On n'obtient plus de partie croissante lorsque les pressions sont plus élevées, mais alors au début apparaît l'accroissement de l'intensité de la bande (*b*).

On peut attribuer l'affaiblissement général de l'intensité de la fluorescence, correspondant au surchauffement de la vapeur, à la diminution de l'absorption de la vapeur. Le changement de la distribution de l'intensité entre les bandes doit être causé par l'influence directe des chocs. Suivant la théorie de Klein et de Rosseland, les chocs de seconde espèce sont d'autant moins vraisemblables que l'énergie cinétique relative des systèmes s'entre-choquant est plus grande. De là on peut déduire l'explication complète des changements dans la distribution de l'intensité du spectre de fluorescence. L'intensité de la bande (*e*) devrait décroître un peu moins vite que l'absorption de la vapeur. On peut montrer, en profitant de cette remarque et appliquant les méthodes de Carrelli et de Pringsheim¹⁾, que la chaleur de dissociation des molécules de mercure doit être plus grande que $8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol. gr.}}$; ceci diffère fortement du résultat des recherches de K o e r n i c k e²⁾, mais confirme les suppositions de l'auteur faites ailleurs³⁾.

Pour élucider cette question, l'auteur a étudié les changements des coefficients d'absorption de la vapeur saturée en fonction de la température. Les variations du coefficient d'absorption pour quelques longueurs d'onde (isolées à l'aide d'un monochromateur) furent trouvées au moyen des courbes de diminution du noircissement le long de la traînée fluorescente⁴⁾.

¹⁾ ZS. f. Phys. 44, 643, 1927.

²⁾ ZS. f. Phys. 33, 219, 1925.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Voir: Pieńkowski et Jabłoński, C. R. Soc. Pol. de Phys. 3.9, 1925; Journ. de Phys. 6, 177, 1925.

Ces courbes furent obtenues à l'aide du microphotomètre de M o l l. On peut calculer la chaleur d'évaporation des molécules de mercure, en partant de l'inclinaison de la droite $\lg \alpha \cdot T$ en fonction de $\frac{T}{T_0}$, α étant le coefficient d'absorption et T la température absolue¹⁾. Pour les trois raies excitatrices 2144 Å (+) 2573 Å (×) 2749 Å (○) (fig. 7) on trouve 10,6; 11,2; 11,7 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol. gr.}}$, soit en moyenne 11,2 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol. gr.}}$. D'où en admettant que la chaleur d'évaporation des atomes est 14,5 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol. gr.}}$ (déduite de la courbe de pression des vapeurs saturées de v a n L a a r) on obtient pour la chaleur de dissociation des molécules de mercure 18 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol. gr.}}$ ²⁾ (v. la note p. 250).

Une valeur aussi élevée de la chaleur de dissociation des molécules de mercure est en concordance avec la manière nouvelle d'attribuer les bandes d'absorption aux niveaux $2P$ des atomes ce qui a été exposé par l'auteur dans un travail antérieur (l. c.). L'application des idées de F r a n c k - C o n d o n permet de trouver les porteurs des bandes qui ne se trouvent pas dans l'absorption³⁾. Le schéma correspondant des niveaux d'énergie des molécules Hg_2 est donnée par la fig. 9. En se servant de ce schéma on peut élucider la structure du spectre des bandes du mercure pour les cas de températures, de densités et d'excitations différentes; on peut aussi prévoir un grand nombre de faits expérimentaux.

En terminant je tiens à exprimer à M. le Prof. Dr. S. P i e ń k o w s k i mes remerciements sincères pour les conseils, qu'il n'a cessé de me donner et pour la bienveillance qu'il a bien voulu manifester au cours de mon travail.

Institut de Physique Experimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 juin 1929.

W s t ę p. Jak wiadomo, w czystej parze rtęci występują tak w absorpcji jak i w emisji pasma pozornie zupełnie ciągłe, które zwykliśmy przypisywać cząsteczkom rtęci Hg_2 (skwantowanym lub przelotowym). Nie-
możność rozszczepienia tych pasm na oddzielne prążki wyjaśnia się bardzo wielkiem ich zagęszczeniem, co pozostaje w związku z dużym momentem bezwładności takiej cząsteczki, w przypadku zaś przelotowości tych cząste-

¹⁾ Carrelli et Pringsheim, l. c.

²⁾ Cette méthode fut pour la première fois employée par A. J a b ł o ń s k i pour calculer la chaleur de dissociation des molécules de cadmium.

³⁾ Dans un travail récent (ZS. f. Phys. 55, 338, 1929) l'auteur a exposé quelques idées concernant la structure des séries des bandes 2^3P_2 ; certaines d'entre elles ont dû être modifiées.

czek — istotną ciągłością tych pasm, spowodowaną brakiem skwantowania stanów oscylacyjnych i rotacyjnych. Ponieważ pomiary gęstości pary oraz stosunku C_p/C_v wykazały z dużą dokładnością, iż para rtęci jest jednoatomowa, więc przyjmowano, iż w parze znajduje się bardzo mała ilość tych cząsteczek, stąd wnioskowano dalej, że ciepło dysocjacji takich cząsteczek Hg_2 musi być dosyć niskie. Że jednak w parze rtęci znajduje się dosyć pokaźna liczba cząsteczek, na to wskazuje fakt znacznego natężenia, z jakim omawiane pasma występują w emisji i absorpcji. Szczególnie wyraźnym staje się to w przypadku zjawiska fluorescencji czystej pary rtęci, zauważonego pierwotnie przez Hartley'a i nieco bliżej później zbadanego przez Wooda i Steubinga.

Ponieważ zgóry można było przewidzieć, że bliższe zbadanie warunków występowania i wzbudzania tej fluorescencji choć w części będzie mogło wyjaśnić nam budowę i charakter nośników pasm rtęciowych, więc w ostatnich czasach zagadnieniu temu poświęcony został cały szereg prac. Wood i VanderLingen¹⁾ dość dokładnie zbadali zależność natężenia poszczególnych pasm fluorescencyjnych od długości fali światła wzbudzającego; wyniki ich są jednak w znacznym stopniu nieokreślone ze względu na niestalość gęstości i temperatury. Spowodowane to było niedostateczną czystością pary w naczynkach obserwacyjnych²⁾, wskutek czego mogli obserwować fluorescencję jedynie podczas destylacji rtęci z jednej części naczynia do drugiej. Z tego też względu sprawdzenie wyników tych autorów dla bardziej określonych warunków zdawało się pożądane (§ 1).

Od chwili gdy Niewodniczański³⁾ wykazał, iż fluorescencja występuje w parze rtęci nasyconej a także i przegrzanej w stanie statecznym, stanęliśmy wobec możliwości dokładnego zbadania wpływu rozmaitych czynników na omawiane zjawisko. Tem zagadnieniem w dalszym ciągu zajął się Niewodniczański, przyczem najpierw zbadał zmiany rozkładu natężeń w widnie przy zmianie gęstości pary nasyconej. Widmo fluorescencji podlega w tych warunkach głęboko sięgającym zmianom; początkowo przypisywał Niewodniczański i zmianom tym znaczenie realne, t. j. miałyby to być istotna zmiana mechanizmu świecenia (ewentualnie jego zakłóceń), później w stosunku do pasma Steubinga 2345—2020 Å poglądy te zmienił⁴⁾, wyrażając przypuszczenie, iż jest to jedynie efekt natury reabsorpcyjnej, t. j. osłabienie pewnych części pasma przez absorpcję warstw pary rtęci, które światło fluorescencji musi przebyć, aby dostać się do szczeliny spektro-

1) *Astroph. Journ.* 54, 149, 1921.

2) Zgodnie z przypuszczeniem Niewodniczańskiego (p. uw. ³⁾ str. 225) zostało to stwierdzone przez autora (p. uw. ¹⁾ str. 226), Pringsheima i Terenina (p. uw. ²⁾ str. 226), oraz Wooda i Vossa (p. uw. ¹⁾ str. 227).

3) *Spr. i Pr. P. T. F. III*, 31, 1927; *Nature* 117, 555 oraz 118, 877, 1926.

4) Patrz uw. ⁴⁾ str. 226.

grafu. Niedługo później autor niniejszej pracy wykazał, że istotnie większość zmian w budowie pasm widma fluorescencji pary rtęci ma pochodzenie reabsorpcyjne i że wszystkie pasma dają się zaobserwować aż do bardzo wysokich gęstości ¹⁾.

Jak to wykazali Pringsheim i Terenin ²⁾ oraz Pieńkowski ³⁾, jednym z głównych czynników w mechanizmie fluorescencji par rtęci są zderzenia cząsteczek, wzbudzonych z atomami rtęci lub cząsteczkami gazu obcego. Co do tych zderzeń, to rozdzielić możemy zagadnienie na dwie części, w zależności od tego czy będzie nam chodziło o wpływ liczby zderzeń, czy też ich gwałtowności (t. j. względnej energii kinetycznej zderzających się układów). Badanie fluorescencji pary nasyconej nie pozwala oddzielić od siebie wpływu obu tych czynników, bowiem oba ulegają jednoczesnym zmianom, z tego też względu zdawało się autorowi rzeczą wskazaną przeprowadzić badania fluorescencji pary przegrzanej w stałej temperaturze o zmiennej gęstości (§ 2). W tym ostatnim przypadku zmianom ulega jedynie liczba zderzeń; przeprowadzenie analogicznych badań przy stałej liczbie zderzeń a zmiennej ich gwałtowności nie jest możliwe ze względu na to, iż zmiennymi musiałyby być i temperatura i ciśnienie. Znając jednak wpływ liczby zderzeń z doświadczeń poprzednich, można wywnioskować o wpływie czynnika drugiego z badań nad fluorescencją pary przegrzanej o stałej gęstości oraz badań przy stałym ciśnieniu. W przypadku pierwszym ze wzrostem temperatury liczba zderzeń wzrasta, w przypadku drugim — maleje.

Zbadaniem fluorescencji pary rtęci przegrzanej o stałej gęstości zajął się w następnej pracy Niwondniczan ⁴⁾. Zmiany rozkładu natężeń oraz ogólne osłabienie widma fluorescencji przypisuje Niwondniczan zderzeniom, nie uwzględniając znanego od dawna faktu zanikania absorpcji pasmowej pary rtęci (około 2540Å), który to fakt wskazuje na zmniejszenie się liczby nośników pasm, znajdujących się w parze przy coraz to silniejszym przegrzewaniu pary. Ponieważ zderzenia z atomami rtęci są mało wydajne w gaszeniu fluorescencji, na co wskazuje jej występowanie przy ciśnieniach pary wynoszących wiele atmosfer (550° C pary nasyconej rtęci), więc należało przypuścić, że ogólne osłabienie fluorescencji spowodowane jest zanikiem absorpcji pasmowej, co też zostało potwierdzone doświadczeniami autora (l. c.). Zmiany rozkładu natężeń pomiędzy poszczególnymi pasmami przypisać zapewne należy wpływowi zderzeń; analogiczny pogląd wypowiedzieli już wcześniej Mohler i Moore ⁵⁾. Zbadaniem fluorescencji

¹⁾ ZS. f. Phys. 50, 657, 1928.

²⁾ ZS. f. Phys. 47, 330, 1928.

³⁾ Bull. Acad. Pol. (A) 11, 241, 1928.

⁴⁾ ZS. f. Phys. 49, 59, 1928.

⁵⁾ Journ. Opt. Soc. Amer. 15, 74, 1927.

pasmowej par rtęci przy stałym ciśnieniu zajmowali się pobieżnie W o o d i V o s s¹⁾, bardziej zaś wyczerpująco autor w niniejszej (§ 3) a także poprzedniej pracy (l. c.).

Zjawisko zanikania absorpcji pasmowej około 2540Å , zauważone przez Francka i Grotriana, zostało przez tychże autorów²⁾, a później przez Koernickego³⁾, wykorzystane w celu wyznaczenia ciepła dysocjacji cząsteczek rtęci. Otrzymana przez nich liczba $1,4 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$ zdawała się potwierdzać w zupełności poglądy Borna i Francka⁴⁾ co do małej trwałości tych układów. Jednakże Meyer⁵⁾ i Keussler⁶⁾ zdołali zaobserwować fluorescencję par rtęci w temperaturze pokojowej, co wskazuje, że przy tak małych gęstościach występują tam dość okazałe ilości cząsteczek; pozatem możliwość wzbudzania fluorescencji prądkiem 3125Å ⁷⁾ w sposób bardzo jaskrawy zmusza nas do porzucenia dawnego poglądu Borna i Francka i poszukania nowego wyjaśnienia omawianych zjawisk.

Taką próbą było przypuszczenie, wypowiedziane przez Gerlach a⁸⁾ oraz Pieńkowskiego, że pasma pary rtęci są to istotnie ciągłe pasma t. zw. elektronowe, należące nie do cząsteczek lecz do atomów i występujące poza granicami seryj widmowych, lub że są to pasma t. zw. powinowactwa elektronowego. Wyjaśnienie to, ostatnio znowu poruszone przez Dawsona i Crew'a⁹⁾, jest w zupełności niewystarczające ze względu na zaobserwowaną przez Mohlera i Moore'a (l.c.) oraz przez Lorda Rayleigha¹⁰⁾ strukturę pasm absorpcyjnych w obszarze $2943-2614\text{Å}$ oraz $2341-2297\text{Å}$, a także pasma emisyjnego w obszarze $3098-2600\text{Å}$. Struktura ta polega na występowaniu szeregu maksimów i minimów natężenia, odstępy których maleją w kierunku fal krótkich. Maxima te zapewne odpowiadają poszczególnym stanom oscylacyjnym wzbudzonych cząsteczek Hg_2 ; ze względu na homeopolarność tych cząsteczek ich granice zbieżności odpowiadać winny rozpadowi cząsteczki na atomy normalny i wzbudzony. W dalszym ciągu serje takich pasm oscylacyjnych oznaczać będziemy przez stan elektronowy atomu wzbudzonego, powstałego przy rozpadzie cząsteczki zachodzącym przy zwiększaniu energii oscylacyjnej aż do granicy zbieżności.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 119, 698, 1928.

²⁾ ZS. f. techn. Phys. 3, 194, 1922.

³⁾ ZS. f. Phys. 33, 219, 1925.

⁴⁾ Tamże 31, 411, 1925.

⁵⁾ Tamże 37, 639, 1926.

⁶⁾ Ann. d. Phys. 82, 793, 1927.

⁷⁾ Lord Rayleigh, Nature, 122, 242, 1928.

⁸⁾ Phys. ZS. 24, 467, 1923.

⁹⁾ Phys. Rev. 31, 1109, 1928 (A).

¹⁰⁾ Proc. Roy. Soc. 114, 620, 1927, tamże 116, 702, 1927. Budowa pasma absorpcyjnego około 2600Å zbadana została również przez J e ż e w s k i e g o, Spr. i Pr. P. T. F. 3, 367, 1928.

R a y l e i g h przyporządkowuje układ pasm 2341—2297 Å stanowi 2^3P_2 atomu i znaną metodą F r a n c k a z granicy zbieżności tego układu otrzymuje na ciepło dysocjacji cząsteczki Hg_2 liczbę bliską wartości K o e r n i c k e g o. Przyporządkowanie to nasuwa liczne wątpliwości, ponieważ nie daje żadnych wskazówek co do ewentualnego przyporządkowania pasm absorpcyjnych pozostałych. Poza tem z odległości maksimów (t. j. z wielkości kwantów oscylacyjnych cząsteczki wzbudzonej) a także rozciągłości układów pasm wnosić można, że ciepło dysocjacji cząsteczki wzbudzonej jest dosyć znaczne (na co uwagę zwrócili już M o h l e r i M o o r e); jest rzeczą mało prawdopodobną, by wiązanie atomów w cząsteczce mogło wskutek wzbudzenia jednego z atomów kilkunastokrotnie wzrosnąć, należy więc przypuścić, że cząsteczka pary rtęci jest układem o wiele trwalszym niż toby z pomiarów K o e r n i c k e g o wynikało.

W związku z bliższem badaniem budowy pasma fluorescencyjnego S t e u b i n g a (§ 1) autorowi nasunął się pewien nowy sposób przyporządkowania pasm absorpcyjnych pary rtęci, opierający się na przypuszczeniu, że budowa pasma S t e u b i n g a występuje również i w absorpcji, nie została zaś spostrzeżona dotychczas ze względu na trudności doświadczalne tego rodzaju poszukiwań. Przyporządkowanie to jest następujące¹⁾.

1. Serję pasm 3098—2614 Å o granicy zbieżności około 2465 Å (wedle rachunków R a y l e i g h a) przyporządkujemy stanowi 2^3P_0 .

2. Serję pasm 2341—2297 Å o granicy zbieżności około 2240 Å (wedle R a y l e i g h a) przyporządkujemy stanowi 2^3P_1 .

3. Układ pasm S t e u b i n g a — stanowi 2^3P_2 .

Tego rodzaju przyporządkowanie daje na ciepło dysocjacji cząsteczek rtęci wartości 9, 15 i $\geq 15 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, niezgodność których nie jest zbyt trawiająca z tego względu, iż ekstrapolacje zbieżności pasm są zawsze niepewne w dosyć szerokich granicach, tem bardziej, im dalej od granicy zbieżności leżą wymierzone układy pasm. Wartość więc pierwsza zasługuje na mniejsze zaufanie; ostatnia wartość obliczona została z rozciągłości pasma fluorescencyjnego S t e u b i n g a, sięgającego w przypadku wzbudzenia iskrą *Zn* lub *Al* ku falom krótkim do 2010 Å. Widzimy więc, że zaproponowane przez autora przyporządkowanie żąda, aby ciepło dysocjacji wynosiło przynajmniej $15 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, co jest liczbą przeszło dziesięć razy większą od wartości K o e r n i c k e g o. Pomimo, iż pracy K o e r n i c k e g o można zrobić cały szereg zarzutów dosyć poważnych, jednak taki stan rzeczy wymagał wyjaśnienia; wyniki pracy P r i n g s h e i m a i T e r e n i n a zdawały się wskazywać, że słusznem jest raczej przyporządkowanie autora aniżeli wartość K o e r n i c k e g o; przypuszczenie to potwierdziły w dalszym ciągu badania autora nad zanikaniem fluorescencji pary rtęci

¹⁾ Zostało one zaproponowane i omówione obszernie w poprzedniej pracy autora l.c.

przy przegrzewaniu pary (§ 3), ale dopiero zastosowanie dokładnej metody badania zmian współczynników absorpcji pasmowej w parze nasyconej¹⁾ pozwoliło wyznaczyć ciepło parowania cząsteczek rtęci, a stąd i ich ciepło dysocjacji (§ 4) z wystarczającą ścisłością.

§ 1. Warunki wzbudzania i budowa pasm fluorescencji.

Badania te przeprowadzone zostały nad fluorescencją pary rtęci nasyconej. Naczynko kwarcowe kształtu walca, zamknięte płasko-równoległymi okienkami i zawierające kilka kropeł ciekłej rtęci, umieszczone zostało wewnątrz pieca elektrycznego o znacznych wymiarach, co miało na celu zapewnienie możliwie wielkiej równomierności temperatury naczynka. Przyrządzenie tego naczynka wymagało znacznej staranności ze względu na to, iż przy niedostatecznie dobrym odpompowaniu gazów obcych, te ostatnie tak silnie gaszą fluorescencję, iż nie daje się ona przy niższych gęstościach pary rtęci zaobserwować. Z tego też względu zastosowane zostały wszelkie ostrożności tu wymagane, t. j. długotrwałe pompowanie przy jednoczesnym wygrzewaniu do 700°C, powolne odcinanie płomieniem tlenogazowym po stronie przewężenia zwróconej ku pompie dyfuzyjnej i t. p.

Piec elektryczny zaopatrzony był w szereg otworów, zamkniętych przeważnie okienkami kwarcowymi (z wyjątkiem przypadku wzbudzania iskrą *Al*, w tym przypadku bowiem kwarc silnie pochłania promienie wzbudzające). Temperaturę mierzono za pomocą termometru rtęciowego (do 550°C) o wielkiej dokładności. Fluorescencję wzbudzano iskrą, zasilaną prądem z transformatora na prąd miejski (około 6 KV), włączając równoległe pojemności do 1 000 cm. Przy niektórych badaniach stosowano wzbudzenie jednobarwne, wydzielając monochromatorem kwarcowym z widma iskry wąski obszar widmowy. Fotografowano fluorescencję zapomocą spektrografu kwarcowego, przyczem z wyjątkiem kilku zdjęć, posługiwano się spektrografami o małej dyspresji. Stosowane były przeważnie klisze *Lumière'a*, dobierając rodzaj ich w zależności od charakteru badanych szczegółów.

Jak się okazało, wzbudzić fluorescencję można zapomocą światła o dowolnej długości fali, byle tylko gęstość pary była tak wielka, aby w danym obszarze występowała dostatecznie silna absorpcja. Prawdziwem to jest dla obszaru 2900—2000 Å²⁾; sprawdzano to zapomocą obserwacji wizualnych fluorescencji przy jednoczesnej kontroli widma absorpcyjnego.

¹⁾ Metoda przedstawiona w § 4 pracy niniejszej została po raz pierwszy zastosowana przez p. A. J a ł o ń s k i e g o w tutejszym Zakładzie Fizycznym w celu wyznaczenia ciepła dysocjacji cząsteczek kadmu *Cd₂*.

²⁾ Sięga nawet do 312,5 Å, jak to wykazał *L o r d R a y l e i g h* l.c.(p.uwaga⁷⁾ str.227).

Fluorescencja ukazuje się natychmiast, gdy tylko prążek wzbudzący zostaje przez absorpcję dostrzegalnie osłabiony, i wzrasta w natężenie przy dalszym wzroście gęstości pary. Fotografje widma fluorescencji wzbudzonej monochromatycznie zawsze¹⁾ wykazują istnienie krótkiej części antistokesowskiej; ku falom długim pasma fluorescencji zawsze zaś sięgają do części czerwonej widma.

W celu uniknięcia szkodliwego wpływu reabsorpcji w dalszym ciągu tych badań starano się pracować przy możliwie niskich temperaturach, co jednakże ograniczone było warunkiem, aby dana długość fali (wzbudzająca) wogóle była absorbowana w dostatecznej mierze. Porównywano ze sobą fotografje widm, otrzymanych przy różnych wzbudzeniach, lecz przy tej samej temperaturze pieca. Czas trwania pojedynczej ekspozycji wahał się od 1 do 50 godzin w zależności od natężenia, z jakim w danych warunkach występowała fluorescencja.

Całkowite widmo fluorescencji pary rtęci składa się z szeregu pasm, które dla wygody w dalszym ciągu oznaczać będziemy kolejnymi literami alfabetu w porządku następującym: (*a*) ciągle pasmo, sięgające od czerwieni do pozafioletu o słabo zaznaczonym maximum natężenia około 4850 Å; (*b*) również ciągle pasmo o maximum około 3300 Å, rozciągające się od 3600 do 3000 Å; (*c*) pasmo 2650 Å, występujące jako garb na stronie długofalowej pasma (*d*), przy silniejszych zaczernieniach kliszy zlewają się oba te pasma [t. j. (*c*) i (*d*)] z pasmem (*b*), dając wyraźne minimum około 2900 Å; (*d*) niesymetryczne, dość ostro od strony krótkofalowej ograniczone pasmo 2540 Å, leżące tuż obok prążka rezonansowego i częściowo na niego zachodzące²⁾; (*e*) pasemko, leżące przy 2345 Å i występujące [podobnie jak i (*d*)] dosyć silnie w widmie wyladowań, nie posiadające jednak w widmie fluorescencji towarzyszących mu zwykle ze strony krótkofalowej pasemek t. zw. W o o d a - G r o t r i a n a; (*f*) układ pasm, zauważony po raz pierwszy przez S t e u b i n g a, rozciągający się od 2345 Å ku falom krótkim do 2060 Å, wedle S t e u b i n g a, do 2010 Å zaś, wedle badań autora (p. n.); (*g*) jest to w najdalszym nadfiolecie zaobserwowane we fluorescencji przez T e r e n i n a³⁾ pasemko, leżące koło drugiego prążka rezonansowego 1849 Å, o strukturze bliżej dotąd nieznannej.

Układ wyliczonych pasm uwidoczniony jest w górnej części wykresu na Rys. 1, gdzie w skali częstości wykreślono rozkład zaczernień w widmie fluorescencji przy wzbudzeniu światłem iskry *Zn* (linja ciągła) i *Al* (linja przerywana). Stosunki zaczernień, są tu wzięte jedynie z bardzo grubem

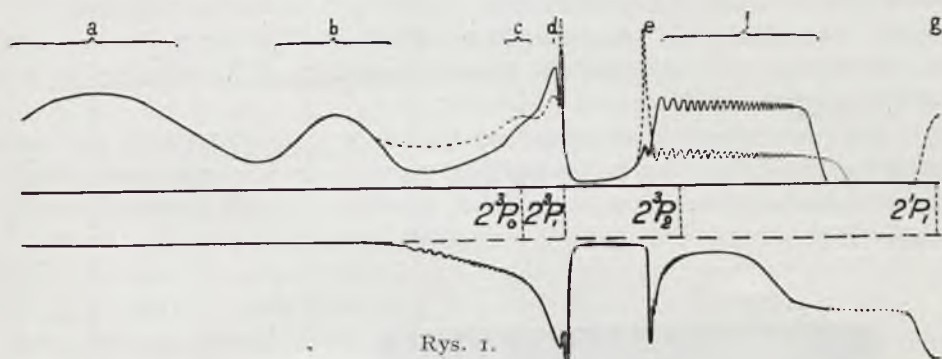
¹⁾ Z wyjątkiem wzbudzenia w obszarze 2536–2346 Å, w tym przypadku bowiem, ze względu na nadzwyczaj słabe natężenie fluorescencji, fotografji widma nie udało się otrzymać.

²⁾ Porównaj pracę autora l. c. (p. uwaga ¹⁾ str. 226).

³⁾ ZS. f. Phys. 31, 26, 1925.

przybliżeniem. W dolnej części wykresu podany jest również w przybliżeniu ogólny charakter widma absorpcyjnego pary rtęci, który ma na celu ułatwienie orientacji, w której części widma należy się spodziewać znacznie większego wpływu reabsorpcji.

Wbrew twierdzeniu *W o o d a* i *V a n d e r L i n g e n a* (l. c.) otrzymane fotografie widma fluorescencji przy różnych wzbudzeniach (prążki



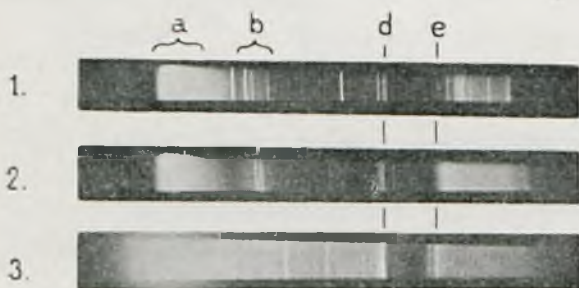
2749 Å *Cd*, 2573 Å *Cd*, oraz całkowite niezróżniczkowanie widma iskier *Cd*, *Zn*, *Pb*, *Cu* i *Al*) nie wykazują jakiegokolwiek zależności stosunku natężeń pasm (*a*) i (*b*) od długości fali światła wzbudzającego, jedynie w przypadku wzbudzenia światłem iskry *Al* ze strony krótkofalowej pasma (*b*) minimum natężenia między tem pasmem z jednej i pasmami (*c*) i (*d*) z drugiej strony jest mniej ostro zaznaczone aniżeli przy wzbudzeniach innych. Znajduje się to zapewne w związku z faktem, iż pasmo (*c*) występuje w tym jedynym przypadku nadzwyczaj intensywnie; część długofalowa tego pasma wypełnia zapewne omawianą lukę, powodując pozorną zmianę budowy krótkofalowej części pasma (*b*).

Pasmo (*c*) wykazuje ciekawy związek z natężeniem prążka rezonansowego (2537). Nie daje się ono zaobserwować wcale przy wzbudzeniach w obszarze 2650—2558 Å¹⁾, występuje słabo przy wzbudzeniu światłem niechłodzonej lampy rtęciowej, natomiast wzmocnia się ogromnie przez usunięcie odwrócenia prążka rezonansowego w lampie rtęciowej. Przy wzbudzeniu w obszarze 2350—2000 Å daje się nadzwyczaj słabo zaobserwować; w tym przypadku prążek rezonansowy występuje w stosunku do natężenia pasma (*d*) dosyć słabo. Gdy jednak wzbudzamy iskrą *Al*, to prążek rezonansowy 2537 Å i pasmo (*c*) są silne, pasmo (*d*) — stosunkowo słabe. Natężenie więc pasma (*c*) jest ściśle związane z natężeniem prążka rezonansowego, pasmo (*d*) zaś zależności takiej nie wykazuje (raczej wykazuje zależność odwrotną).

¹⁾ Być może pochodzi to ze szkodliwego wpływu reabsorpcji.

Już pierwsze fotografie widma fluorescencji wykazały, że budowa pasma (*f*), które na nieuczulonych kliszach daje się prześledzić tylko do 2200 Å, bardzo silnie zależy od charakteru wzbudzenia. W celu bliższego zbadania rodzaju tych zależności, klisze uczulano na krótki nadfiolet zapomocą oleju transformatorowego (metoda D u c l a u x i J e a n t e t a). Temperatury pary stosowano możliwie niskie w celu uniknięcia reabsorpcji w obszarze krótkofalowym, tak że wahała się w granicach od 220° do 320° C (w przypadku wzbudzenia w obszarze 2600—2800 Å temperatury musiały być o wiele wyższe t. j. około 400° C). Rezultaty badań nad budową tego pasma są następujące.

Przy wzbudzeniu światłem iskry kadmowej otrzymujemy pasemko (*e*) dosyć słabe, dalej ku falom krótkim zaczernienie kliszy wzrasta, osiągając pierwsze maximum koło 2277 Å, po którym następuje jeszcze 8 innych, leżących po stronie długofalowej wzbudzającego prążka 2144 Å. Pasma (*f*)



Rys. 2.

rozciąga się jeszcze dalej ku falom krótkim, t. j. do 2100 Å, lecz ta część antistokesowska nie wykazuje żadnej struktury (rys. 2, fotografia 1). Wzbudzenie iskrą Zn daje pasemko (*e*) również słabo, pierwsze maximum pasma (*f*) przesuwają się jednak ku falom długim (2320 Å), stąd aż do najbardziej krótkofalowego z pośród trzech w danym przypadku wzbudzających prążków (2026, 2063 i 2100 Å) mamy szereg maximów o wzajemnej odległości malejącej w kierunku fal krótkich (podobnie jak w przypadku wzbudzenia światłem iskry Cd), wreszcie poza prążkiem 2026 Å występuje jeszcze bardzo słaba część antistokesowska. Część pasma od 2063 Å ku falom krótkim jest nadzwyczaj słaba (grać tu musi rolę zapewne częściowo reabsorpcja); jednocześnie znaczna szerokość szczeliny spektrografu wpłynęła na to, iż oddzielne maxima zaczernień w tym obszarze nie mogły być dostatecznie zróżniczkowane (rys. 2, fot. 2).

Bardzo znaczne stosunkowo natężenie posiada pasemko (*e*) w przypadku wzbudzenia iskrą Al. Pasma zaś (*f*) jest stosunkowo do pasma (*d*) o wiele słabsze; od 2322 Å do 2064 Å można w nim naliczyć 23 maxima; położenia ich różne są od położenia maximów, występujących przy innych wzbudzeniach. Ten układ pasm został zaobserwowany przez S t e u b i n g a ¹⁾,

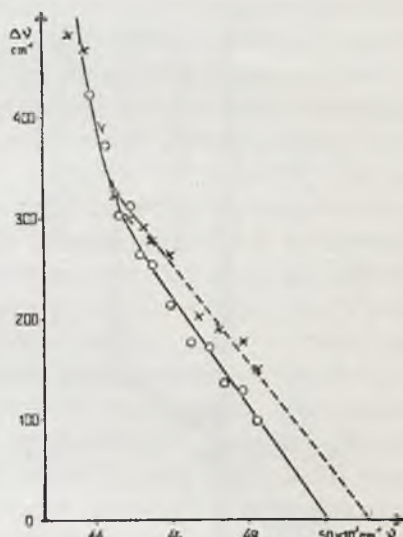
¹⁾ Phys. ZS. 10, 787, 1909.

Wood i Van der Lingen nie umieli go jednak odnaleźć. Pasma fluorescencyjne (f) sięga dalej ku falom krótkim, t. j. daje się prześledzić do 2026 Å, zbyt jest jednak słabe, by można było dostrzec jakąkolwiek strukturę. Możliwe, że sięga dalej jeszcze, jednak absorpcja pryzmatu kwarcowego i reabsorpcja w parze osłabiają je zapewne tak silnie, że nie daje dostrzegalnego zaczernienia na kliszy (rys. 2, fot. 3).

Długości fal maximów przy trzech rodzajach wzbudzenia załączone są w tablicy I. Wymierzone one zostały zapomocą komparatora, nie którego nastawiano na środek pasemka, ponieważ te ostatnie nie posiadają budowy asymetrycznej. Długości fal pasm 5 do 17 kolumny drugiej (Zn) uzyskane zostały

Tablica I.

N ^o	Cd	Zn	Al
1	2277	2320	2322
2	2248	2289	2296
3	2228	2267	2272
4	2212	2248	2252
5	2197	2233	2236
6	2183	2218	2221
7	2172	2205	2207
8	2162	2193	2194
9	2152	2182	2181
10	2144 ¹⁾	2171	2168
11		2163	2157
12		2154	2147
13		2146	2139
14		2139 ¹⁾	2131
15		2131	2123
16		2123	2115
17		2116	2106
18		2110	2099 ²⁾
19		2104	2091
20		2098	2083
21		2092	2076
22		2086	2070
23		2081	2064 ¹⁾
24		2077	
25		2073	
26		2069	
27		2064 ¹⁾	



Rys. 3. Kółka odpowiadają wzbudzeniu światłem iskry Zn, krzyżyki — iskry Al.

z fotografii widma fluorescencji, zrobionej zapomocą spektrografu o większej dyspersji (około 5 Å/mm).

W celu wyznaczenia granic zbieżności drugiej i trzeciej serji pasm metodą K u h n a³⁾, wykreślono krzywe zależności odstępów $\Delta\nu$ poszczególnych

1) Prządek światła iskry wzbudzającej.

2) Dalsze wartości są niepewne, ze względu na słabe zaczernienie kliszy.

3) ZS. f. Phys. 39, 77, 1926.

pasm od siebie od częstości ν , odpowiadającej minimum natężenia, znajdującego się pośrodku między temiż pasmami, przyczem, poczynając od n° 8, obliczano $\Delta\nu$ jako średnie trzech po sobie kolejno następujących wartości (rys. 3). Punkty przecięcia się przedłużonych prostych z osią odciętych dają nam na granice zbieżności seryj: 1995 Å dla serji, wzbudzonej światłem iskry Zn , 1950 Å dla serji, wzbudzonej światłem iskry Al . Wartości te uważać należy za mało dokładne ze względu na małą liczbę pasm w każdej serji.

Wracając do zagadnienia ogólnej budowy pasma (f), zauważyć należy, że długość fali pierwszego maximum natężenia tem bardziej przesuwa się ku falom krótkim, im bardziej długofalowe stosujemy wzbudzenie. Na zjawisko to zwrócili już uwagę *Wood i Van der Ling en*; występuje ono szczególnie jaskrawo w przypadku naświetlenia pary światłem iskry Pb , w której mamy jedyny silnie wzbudzający prążek 2200 Å: otrzymujemy szerokie rozlane pasmo bez żadnej budowy o maximum natężenia około 2250 Å.

Pasemko (e) zdawało się nie być w żadnym związku z układem pasm (f), ponieważ stosunek natężeń obu tych pasm jest zależny od rodzaju wzbudzenia. Jednak pewna zależność dała się wykryć w następujący sposób: ustawiono szczelinę spektrografu równolegle do osi zanikającej wiązki fluorescencyjnej, po zrobieniu fotografii widna fotometrowano kliszę na mikrofotometrze *M o l l a* w poprzek widma dla długości fal 2300, 2345, 2540 i 3300 Å. Krzywe mikrofotometryczne dawały nam zanik zaczernienia wzdłuż wiązki; jak się okazało, krzywe te dla pasm (b), (d) i (e) składają się z dwu części — jednej, szybko zanikającej, o wielkiem początkowem natężeniu i z drugiej o wiele słabszej, powoli zanikającej. Krzywa zaś dla 2300 Å wykazuje tylko część powoli zanikającą, podobną do drugiej części zaniku pasma (e). Jak wiadomo, głównymi prążkami wzbudzającymi fluorescencję w iskrze Al są 1854 i 1862 Å, które to prążki są bardzo silnie absorbowane przez parę; im też odpowiada zapewne część pierwsza krzywych zanikania. Druga część fluorescencji zostaje zapewne wzbudzona przez prążek Al 1990 Å, na co wskazuje także fakt, że w dalszych częściach wiązki fluorescencyjnej ustala się stosunek natężeń pomiędzy pasmami takiż sam, jak przy wzbudzeniu światłem iskry Zn . Na początku wiązki mamy zaś stosunek natężeń, jak na rys. 2, fot. 3. Można więc stąd wywnioskować, że pasmo (f) jedynie wzbudzone być może w obszarze 2200—1990 Å; przytem prążek rezonansowy 2537 Å zostaje stosunkowo słabiej, pasemko (d) zaś silniej wzbudzone aniżeli przy wzbudzeniu w dalekim nadfiolecie (1850 Å).

Ze względu na małe natężenie światła wzbudzającego nie została zaobserwowana fluorescencja prążkowa¹⁾, być może jednak, że tak silne występowanie pasma (e) przy wzbudzeniu światłem iskry Al jest w związku

¹⁾ *Niewodniczański l. c.; Wood i Voss l. c.*

z występowaniem prążka 2345 \AA , który przy tak słabej dyspersji nie mógł być oddzielony od pasma (e), na niego się nakładającego. W takim przypadku pasmo (e) można byłoby zaliczyć jako pierwszy z członów pasma (f), co zresztą wydaje się zupełnie prawdopodobne, ponieważ jego wartość długości fali dość dobrze dopasowuje się do wartości tablicy I.

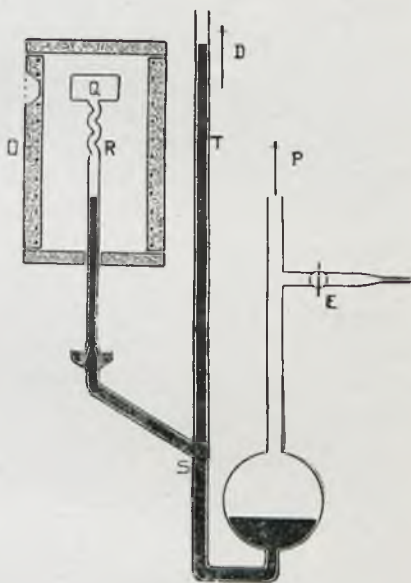
§ 2. Fluorescencja przy stałej temperaturze.

Badania te zostały przeprowadzone za pomocą aparatury następującej: naczynko obserwacyjne kwarcowe, kształtu walca Q (rys. 4), otoczone piecem elektrycznym, mogło być oddzielane od pompy dyfuzyjnej za pomocą ciekłej rtęci. Poziom tej ostatniej mógł być podnoszony w rurkach R i T przez odpowiednie dopuszczenie powietrza atmosferycznego poprzez kran E .

Rurka T połączona była z pompą dyfuzyjną, rurka P zaś była połączona z pompą olejną bezpośrednio. Wzdłuż pionowej osi pieca O panował gradient temperatury, przyczem na poziomie naczynka obserwacyjnego Q panowała temperatura 350°C . Gęstość pary rtęci wewnątrz Q mogła być więc zmieniana prosto jedynie przez zmianę położenia powierzchni ciekłej rtęci w rurce Q . Ciśnienie pary w Q wyznaczano przez odczytanie wysokości słupów rtęci ciekłej w R i T za pomocą katetometru, przyczem rozszerzalność cieplna słupa rtęci otoczonego piecem O nie była brana w rachubę, ze względu na jakościowy charakter badań.

Gęstość gazów obcych, jak np. wodoru (otrzymywanego przez rurkę palladową) oraz powietrza, których nadzwyczaj małe ilości całkowicie zniszczyć mogą zdolność fluorescencji pary rtęci, wyznaczana była w sposób przybliżony z charakteru wyładowań w rurce Geisslera przy najniższym położeniu powierzchni ciekłej rtęci w S , a następnie obliczana przez pomnożenie przez stosunkową zmianę objętości przy podniesieniu poziomu ciekłej rtęci do R .

Wiele trudności nastęrczyła okoliczność, polegająca na tem, że przy większych ciśnieniach w naczyniu obserwacyjnym równowaga była nietrwała. Albowiem przypadkowe chwilowe ochłodzenie pieca O sprowadza podniesienie się poziomu rtęci ciekłej w R , co jest połączone z dalszym ochładza-



Rys. 4.

niem się rurki R i naczynia Q , ponieważ wznosząca się rtęć zimniejsza jest od swego otoczenia. Ostatecznie kończy się to nagłym napływem rtęci ciekłej do Q , co w razie nieobecności domieszek gazów obcych połączone bywa z zupełnym rozbięciem naczynia Q . W celu zmniejszenia pędu napływającej rtęci górna część rurki R została falisto powyginana, co jednak nie mogło uratować naczynka przy ciśnieniach, przenoszących 30 cm słupa rtęci, wobec czego ciśnienia wyższe nie były stosowane.

Przypadek obszernie tu zbadany fluorescencji czystej rtęci nie różni się zasadniczo od przypadków innych, gdy do pary rtęci dodany jest jakiś obcy gaz. Bowiem właściwie sama para rtęci atomowa jest dla fluoryzujących cząsteczek rtęci, których koncentracja nie jest bardzo znaczna, gazem obcym, należącym do kategorii gazów niegaszących jak np. azot lub gazy szlachetne. Trzy mogą być źródła zmiany stosunków nateżeń wewnątrz pasm oraz pomiędzy pasmami we fluorescencji przy zmianie gęstości gazu: przede wszystkim wygaszanie niektórych pasm przy zderzeniach z gazem bocym, jak to się naprzykład dzieje w przypadku domieszek wodoru, co zostało rozpatrzone przez autora w poprzedniej pracy (l. c.); następnie wzmocnienie jednych pasm na koszt innych, co może mieć miejsce w przypadku domieszek gazów niegaszących, i jest prawdopodobnem na podstawie badań *Pringsheim* a i *Terena*, a zostało wykazane w przypadku czystej pary rtęci w pracy niniejszej; wreszcie reabsorpcja promieniowania fluorescencji albo przez gaz obcy, albo też przez same cząsteczki rtęci. Jest to zmiana pozorna jedynie, którą w znacznym stopniu można usunąć przez odpowiednie naświetlenie pary blisko przy okienku obserwacyjnem; jak to zostało wykazane przez autora w poprzedniej pracy w przypadku nasyconej pary rtęci, znaczne zmiany gęstości pary nie powodują znaczniejszych zmian rozkładu nateżeń wewnątrz poszczególnych pasm. To samo da się powtórzyć i tutaj: pasma nie zmieniają swojej budowy, jedynie ulegają zmianom stosunki nateżeń poszczególnych pasm względem siebie, co również jest prawdziwe w przypadku rozpatrywanym w § 3, t. j. fluorescencji czystej pary rtęci pod stałym ciśnieniem. Będzie więc w dalszym ciągu mowa jedynie o stosunkach nateżeń pasm, przyczem porównaniu podlegać będą jedynie te części pasm, które nie leżą w obszarach silnie reabsorbowanych.

Fluorescencję wzbudzano światłem skondensowanej iskry Zn , które było zbierane zapomocą soczewki kwarcowej i zamieniane na wiązkę równoległą. Wybór padł na iskry Zn przede wszystkim z tego względu, że jej światło wzbudza dosyć silnie fluorescencję, przyczem pasmo bezpośrednio wzbudzone, t. j. występujące w obszarze wzbudzających prążków jest dostępne naszej obserwacji. Tej zalety nie posiada wzbudzenie światłem iskry Al , które, jak to widzieliśmy, w § 1, zachodzi w dwu od siebie różnych obszarach widmowych, dając nałożone na siebie dwa typy widm fluorescencji.

Przedewszystkiem została poddana zbadaniu zależność natężenia zielonego pasma fluorescencji (a) od gęstości pary. Pod kątem prostym względem osi wiązki fluorescencyjnej ustawiono spektrofotometr H a u e r a i K o w a l s k i e g o¹⁾ i szacowano zmiany natężeń wąskiego wycinka w części zielonej widma fluorescencji, co ze względów wyluszczonej poprzednio daje zmiany natężeń całego pasma. Już pierwszy pomiar przekonał o tem, że natężenie pasma (a) bardzo szybko wzrasta przy wzroście gęstości pary; dalsze pomiary wykazały, że w granicach ciśnienia od 3 do 21 cm słupa rtęci wzrasta ono w przybliżeniu proporcjonalnie do trzeciej potęgi ciśnienia (a więc i gęstości). Wzrost ten staje się jeszcze szybszy jeśli mamy drobne domieszki gazów gaszących, wskazuje to na to, że przy małych ciśnieniach gaz obcy gasi silniej niż przy wyższych, co jest potwierdzeniem dawniej wypowiedzianych poglądów przez autora (l. c.). Możliwy tu byłoby zarzut, że rezultaty powyższe obarczone mogą być błędem, polegającym na zmianie zanikania wiązki fluorescencyjnej przy zmianie gęstości pary; łatwo można zauważyć jednak, że efekt taki spowodowałby pozorne zwolnienie wzrostu natężenia, nie zaś przyspieszenie. Światło iskry Zn było jednak na tyle słabo absorbowane, że w wiązce fluorescencyjnej nawet przy najwyższych ciśnieniach nie dało się wzdłuż niej zanikania zauważyć.

Jeśliby fluorescencja była zjawiskiem w cząsteczkach zachodzącem czysto wewnętrznem, t. j. bez udziału zderzeń z innymi układami, to jej natężenie musiałoby wzrastać proporcjonalnie do koncentracji cząsteczek, a więc i do kwadratu ciśnienia. Ponieważ wzrost jest szybszy [że otrzymano dość dokładnie trzecią potęgę ciśnienia jest to zapewne przypadkowe²⁾], więc wynika stąd wyraźnie, że zderzenia muszą w procesie emisji fluorescencji grać poważną rolę, co jest w zupełnej zgodzie z rezultatami innych badań (patrz *wstęp*). Że absorpcja pary rtęci zmienia się proporcjonalnie do kwadratu ciśnienia, jest prawdopodobnem na podstawie dalej omawianych rezultatów. Bowiem w § 4 wykazana zostanie stosowalność wzoru termodynamicznego do przypadku absorpcji pary nasyconej, zaś w § 3 to samo w stosunku do innego wzoru (przy stałym ciśnieniu) okaże się bardzo prawdopodobnem; proporcjonalność zaś koncentracji cząsteczek i kwadratu ciśnienia (przy stałej temperaturze) jest prostą konsekwencją obu tych równań³⁾.

Można się zapytać, co się będzie działo z zaabsorbowaną przez cząsteczkę energią, jeśli liczba zderzeń jest bardzo mała. Pasma widzialne nie może być wypromieniowane, ponieważ zderzenia są zbyt rzadkie; energia musi

¹⁾ Phys. ZS. 15, 322, 1914.

²⁾ Zapewne pasmo (a) jest wypromieniowane jako rezultat nie jednego, a całego szeregu zderzeń.

³⁾ Carrelli i Pringsheim, ZS. f. Phys. 44, 643, 1927.

być więc wypromieniowana w postaci fal krótszych. A więc przy zmniejszaniu się ciśnienia rozkład natężeń musi ulegać takim zmianom, że pasma krótkofalowe stosunkowo zostają wzmocnione, czas zaś trwania fluorescencji musi się wydłużać. W celu sprawdzenia tej konsekwencji zastosowano następującą metodę: fotografowano widmo fluorescencji zapomocą małego spektrografu kwarcowego przy różnych ciśnieniach pary, przyczem dobierano tak czasy ekspozycji, by pasmo (*f*) we wszystkich przypadkach posiadało to samo zaczernienie. Wielką niewygodę stanowi różne w różnych przypadkach zaczernienie kliszy, pochodzące od widma rozproszonego światła iskry. Można jednak łatwo zauważyć, że natężenie pasma (*b*) oraz długofalowej części pasma (*d*) wzrasta wolniej, pasma zaś (*a*) wzrasta nieco szybciej ze wzrostem ciśnienia pary. Jedyne część krótkofalowa pasma (*d*) (t. j. zapewne sam prążek rezonansowy 2537 Å) wykazuje zależność niezgodną z przewidywaniami: natężenie jej wzrasta przy zmniejszaniu się ciśnienia pary. Jest to jednak zapewne zjawisko pozorne, mające źródło w silnej reabsorpcji w tym obszarze, której niepodobna uniknąć. Zachowanie się takie wszystkich tych pasm zauważone zostało po raz pierwszy przez autora podczas obserwacji w naczyniach odciętych od pompy; warunki doświadczalne w tych ostatnich nie są jednak korzystne z tego względu, że stosunkowe osłabienie pasm długofalowych w niższych gęstościach wytłumaczone być może wzrostem zdolności gaszącej resztek gazów obcych (H_2), znajdujących się w tem naczyniu.

Należy tu zaznaczyć jeszcze, że zmiany stosunku natężeń pasm (*a*) i (*b*) są dosyć słabe, pomimo tego jednak wskazują na to, że oba te pasma są ze sobą tak związane, że stosunek ich natężeń jest wrażliwszy na zmiany w liczbie zderzeń, aniżeli na zmiany w charakterze wzbudzenia.

§ 3. Fluorescencja przy stałym ciśnieniu.

Ze względu na znaczną niewygodę stosowania naczynia fluorescencyjnego trwale połączonego z pompą dyfuzyjną, użyte zostało naczynie kwarcowe, które, po długotrwałem pompowaniu i trwałem wygrzewaniu do 1100°C, po przedestyłowaniu doń kilku mm³ ciekłej rtęci, cdcinano od pomp płomieniem tlenogazowym lub łukiem elektrycznym (ten ostatni sposób posiada tę zaletę, że mniej dyfunduje gazów obcych poprzez rozżarzone ścianki kwarcu, niż przy zastosowaniu sposobu pierwszego; posiada jednak liczne wady, to też przeważnie stosowano sposób pierwszy). Naczynie kwarcowe składało się z dwu części: głównej rury o długości około 10 cm, zamkniętej na końcach płaskimi okienkami, oraz z dolutowanej do niej pod kątem prostym rurki węższej (średnica 5 mm, długość 15 cm). Naczynie umieszczano w piecuelektrycznym tak, że rurka boczna wystawała z niego o jakieś 8 cm. Wystającą część tej rurki otaczano drugim piecem, którego temperatura określała ciśnienie pary w naczyniaku obserwacyjnym i utrzymywana była

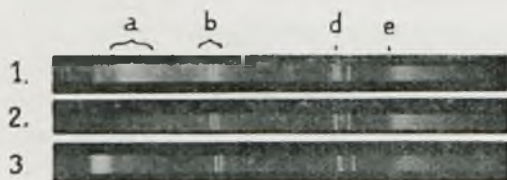
w ciągu każdej serii fotografii na stałym poziomie. Temperatura pieca głównego, zaopatrzonego w otwory, służące do naświetlania pary i obserwacji fluorescencji, mierzona była za pomocą termoelementu $Pt-PtIr$ i zmieniana była dla kolejnych fotografii w każdej serii, przyczem tak, że pozostawała zawsze wyższą od temperatury pieca bocznego¹⁾. Naświetlano światłem iskry Zn , stałość natężenia której, jak to się okazało z szeregu obserwacji, była w dostatecznej mierze zapewniona. Ponieważ nie stosowano temperatur w piecu głównym wyższych od $900^{\circ}C$, więc można było naczynie używać przez czas dłuższy bez znaczącego zbierania się w niem gazów obcych, dyfundujących poprzez rozgrzane ścianki naczyń²⁾. Na każdej kliszy obok serii fotografii widm fluorescencji o różnych czasach naświetlania, robiono szereg znaczków fotometrycznych. Otrzymywano je przez fotografowanie widma iskry, ustawionej w pięciu różnych odległościach od wyjątkowo szeroko rozwartej szczeliny spektrografu. Tak niedokładna metoda dozwolona była z tego względu, iż chodziło jedynie o rząd wielkości zmian natężeń w pasmach widma fluorescencji.

Jedna z tak otrzymanych fotografii przedstawiona jest na rys. 5. Temperatury pieca głównego, podobnie jak i na rys. 6, wynosiły: 1) 365° , 2) 595° , 3) 825° ; temperatura zaś pieca bocznego, około $240^{\circ}C$. Powyższa serja fotografii oraz inne, uzyskane w tych samych warunkach, wykazują, że już względnie słabe przegrzanie niszczy pasmo (a) całkowicie; nieco mniejszy

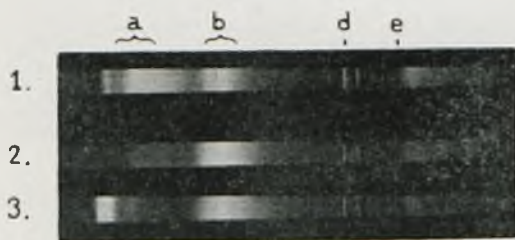
¹⁾ W pracy poprzedniej (l. c.) autor przytoczył obserwację wizualną, iż przy równych temperaturach obu pieców natężenie fluorescencji jest o wiele większe, gdy ciekła rtęć znajduje się w rurce głównej, aniżeli gdy znajduje się w rurce bocznej. Doświadczenie to wskazywałoby na pewien wpływ obecności ciekłej rtęci, co potwierdzone zostało w dalszym ciągu przez zbadanie wizualne natężenia fluorescencji w rurce złożonej z trzech części, oddzielonych od siebie przewężeniami. Obecnie badania te zostały uzupełnione przez zbadanie widma fluorescencji w trzech częściach tej rurki za pomocą spektrografu kwarcowego. Okazało się, że budowa widma (t. j. stosunki natężeń pasm) jest taka sama, lecz ogólne natężenia różne. Wskazuje to, że nie jest to wpływ słabego przegrzania pary w części naczyńa pozabawionego rtęci ciekłej. Następnie zrobiono doświadczenie z rurką, zaopatrzoną w dwa wewnętrzne ruchome korki kwarcowe, zawierające kawałki żelaza w celu umożliwienia dowolnego przesuwania tych korków za pomocą elektromagnesu bez wyjmowania całej rurki z pieca elektrycznego. Obserwowano fluorescencję w tym samym miejscu rurki przy dwu położeniach korków: między rtęcią ciekłą a miejscem obserwacji oraz po ich usunięciu do części naczyńa leżącej po stronie przeciwnej miejsca obserwacji. Rezultat tych badań był negatywny, t. j. nie dostrzeżono zmian natężenia fluorescencji; możliwym jest jednak, że ujemny ich wynik spowodowany był zbyt małym dopasowaniem korków do rury, co było konieczne ze względu na możliwość ich przesuwania, dawało jednak zbyt szerokie połączenie między rozdzielonymi przez nie częściami naczyńa.

²⁾ W poprzedniej pracy autora (l. c.), gdzie wykazano możliwość całkowitego zniszczenia zdolności fluorescencyjnej pary rtęci przez dostatecznie silne przegrzania, stosowano temperatury do $1100^{\circ}C$, co powodowało szybkie (w okresie około tygodnia) psucie się próżni w naczyńku, a więc, co zatem idzie, zmniejszanie się zdolności fluorescencyjnej pary.

niszczący wpływ ma przegrzewanie pary na pasmo (*d*) (wraz z prążkiem 2537), jeszcze mniejszy na pasmo (*b*). Pasmo zaś (*f*) [wraz z (*e*)] wykazuje inny przebieg zmian, a mianowicie ich natężenie najpierw powoli wzrasta ze wzrostem temperatury pieca głównego, następnie zaś poczyna nieco szybciej maleć¹⁾. Położenie tego maximum natężenia przesuwa się ku niższym temperaturom przy wzroście gęstości pary tak, że przy ciśnieniu równym ciśnieniu pary nasyconej rtęci w temperaturze 360°C pozostaje już jedynie część malejąca krzywej natężenia. Przypadek ten przedstawiony jest na rys. 6, gdzie pasmo (*d*) nie występuje wskutek silnej reabsorpcji; pasmo (*a*) wykazuje zależność



Rys. 5.



Rys. 6.

niższych stanów energetycznych, maleje szybciej aniżeli koncentracja cząsteczek w parze. Że nie gra tu głównej roli zmniejszanie się liczby zderzeń, wpływ zaś ma wzrost względnej energii kinetycznej zderzających się układów, możemy wywnioskować z rezultatów doświadczeń N i e w o d n i c z a ń s k i e g o (l. c.). W jego badaniach gęstość pary pozostawała stała, liczba zderzeń wzrastała przy wzroście temperatury, pomimo tego jednak początkowy wzrost natężenia pasma (*f*) dawał się zauważyć, podobnie jak w wyżej opisanych doświadczeniach. N i e w o d n i c z a ń s k i przypuszczał, że pasmo (*f*) wzbudzone zostaje w obszarze około 1850 Å (stosował on wzbudzenie światłem iskrzy *Al*), skąd cząsteczki zostają sprowadzone do niższych stanów energetycznych za pośrednictwem zde-

taką, jak w przypadku poprzednim, natężenie zaś pasma (*b*) przebiega teraz w sposób inny: początkowo wzrasta przy wzroście temperatury, następnie dopiero maleje. Zależność taką wcześniej zaobserwowali W o o d i V o s s (l. c.) przy wzbudzeniu światłem iskrzy *Al*.

Jeśli przy małych gęstościach pary natężenie pasma (*f*) przy wzroście stopnia przegrzania początkowo wzrasta, pomimo że zdolność absorpcyjna pary w obszarze wzbudzenia 2100—2000 Å maleje, to może to polegać jedynie na tem, że liczba zderzeń, sprowadzających cząsteczkę do

¹⁾ Zjawisko przesuwania się maximum natężenia w pasmie (*f*) ku falam długim, o czym wzmiankowane było w poprzedniej pracy autora (l. c.), nie zostało potwierdzone przy bliższym zbadaniu fotografii widm.

rzeń¹⁾, z tego też względu główną rolę przypisywał liczbie zderzeń. Pogląd ten nie jest jednak słuszny, ponieważ pasmo (f) zostaje wzbudzone we własnym obszarze absorpcyjnym (§ 1).

Ze zderzenia drugiego rodzaju przy wzroście względnej energii kinetycznej zderzających się układów stają się coraz to mniej prawdopodobne, o tem wiemy od czasów pracy Kleina i Rosselanda²⁾. Przy większych ciśnieniach pary, pomimo zmniejszania się tego prawdopodobieństwa zderzeń, sprowadzających cząsteczkę do stanów niższych, nie obserwujemy początkowego wzrostu natężenia pasma (f) zapewne z tego względu, że ogólna liczba zderzeń cząsteczki w ciągu jej czasu życia jest tak wielka, iż zawsze się takie zderzenie drugiego rodzaju przytrafić może. Dlatego też przy mniejszych gęstościach pary muszą natężenia wszystkich bardziej od (f) długofalowych pasm przy wzroście temperatury maleć, co znowu nie jest konieczne przy wyższych gęstościach pary.

Podobne wyjaśnienie daje się zastosować do układu pasm (a) i (b), jeśli się założy, że posiadają one wspólny nośnik i że pasmo (b) powstaje przy spontanicznej emisji energii, zaś pasmo (a) powstaje przy zderzeniach drugiego rodzaju. Wspólność ich nośnika jest prawdopodobną ze względu na przytoczone w §§ 1 i 2 obserwacje, pomimo że dotychczas uważano je za pasma o nośnikach różnych. Początkowy więc wzrost natężenia pasma (b) przy wzroście stopnia przegrzania pary nie odbywa się na koszt poziomów energetycznie wyższych, lecz przeciwnie, ze względu na zmniejszoną liczbę zderzeń, sprowadzających ze stanów wyższych do niższych, odbywać się musi na koszt energii bardziej długofalowej [pasma (a)]. Zderzenia bowiem całkowicie gaszące są w czystej parze rtęci nadzwyczaj rzadkie, wydajność ich zresztą również musiałaby maleć przy wzroście temperatury.

Wyżej przytoczone obserwacje wskazują, że największy wpływ na stosunek natężeń pasm (a) i (b) posiada temperatura pary, mniejszy — liczba zderzeń, najmniejszy wreszcie — rodzaj wzbudzenia, co dobrze się zgadza z założeniem o wspólności ich nośnika³⁾. W parze nasyconej gęstość pary tak szybko wzrasta przy wzroście temperatury, że pomimo wzrostu tej ostatniej, działającego wzmacniająco na natężenie pasma (b), liczba zderzeń tak szybko wzrasta, że stosunek natężeń obu pasm przesuwa się nieco na korzyść pasma długofalowego. Zależność stosunku natężeń tych pasm (a) i (b) od temperatury i gęstości pary niezawsze była brana w rachubę przez

1) Przypuszczenie Niewodniczańskiego, że pasmo (f) emitowane jest przy rozpadzie cząsteczek Hg_2 , powstałych przez połączenie się (podczas zderzenia) atomów Hg normalnego z wzbudzonym do poziomu 2^1P_1 , jest sprzeczne z, zaobserwowaną nieciągłą budową tego pasma.

2) ZS. f. Phys. 4, 46, 1921.

3) Por. uwagę autora o stosunku natężeń tych pasm w luminescencji, wzbudzonej promieniami Röntgena, Spr. i Pr. P. T. F. IV, 93, 1929 lub ZS. f. Phys. 54, 422, 1929.

różnych autorów, z tego też względu wyniki ich doświadczeń niezawsze być mogą uważane za miarodajne ¹⁾).

Natężenie pasma (f) może jedynie maleć ze względów wyżej przytoczonych przy wzroście stopnia przegrzania pary wolniej aniżeli maleje zdolność absorpcyjna pary w tymże obszarze, t. j. koncentracja cząsteczek w parze. Jak wiadomo, ta ostatnia podlega zależności termodynamicznej $\frac{dI_{g_{10}}}{d(\frac{1}{T})} = \frac{Q}{2,3R}$ przy ciśnieniu $p = const$, gdzie Q jest ciepłem dysocjacji cząsteczek, R stałą gazową, T temperaturą bezwzględną pary, zaś k stałą równowagi równą $\frac{c_1^2}{c_2}$, gdzie c_1 i c_2 są koncentracjami atomów i cząsteczek. Jeśli założymy $c_1 = \frac{\beta}{T}$, $c_2 = \gamma I$, gdzie β i γ są pewnymi stałymi, I zaś natężeniem absorpcji pasmowej, to otrzymamy $\frac{dI_{g_{10}}(I.T^2)}{d(\frac{1}{T})} = \frac{Q}{2,3R}$ ²⁾).

Jeśli więc wykreślimy teraz krzywe zależności $I_{g_{10}}(I.T^2)$ od $\frac{1}{T}$, na I podstawiając nie wielkość absorpcji pasmowej, lecz natężenie pasma (f), to otrzymamy krzywe o nachyleniu mniejszem aniżeli to, które posiadać winna krzywa termodynamiczna. Wartość rzeczywista ciepła dysocjacji cząsteczek rtęci musi być więc większa od wartości Q , obliczonej z nachylenia krzywych, gdzie I wzięte zostało jako natężenie pasma (f).

Zmiany natężenia pasma (f) zostały obliczone z krzywych zaczernień, otrzymanych na mikrofotometrze M o l l a, a obliczona stąd wartość Q przy uwzględnieniu części krzywej, odpowiadającej malejącemu natężeniu pasma (f) przy wzroście temperatury (a więc dla temperatur wyższych), wynosi $8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$. Ze zmiany zaś natężenia pasma (d) otrzymuje się $12,6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, liczbę która jeszcze lepiej się zgadza z przewidywaniami autora. Ponieważ sposób tu zastosowany daje jedynie granicę dolną wartości ciepła dysocjacji, więc w celu dokładniejszego wyznaczenia tej wielkości należało zastosować metodę, któraby pozwoliła uniknąć zakłócającego wpływu zderzeń. Osiągnięcie tego możliwe jest jedynie przy bezpośrednim badaniu zależności współczynników absorpcji pasmowej od temperatury i gęstości pary.

§ 4. Ciepło dysocjacji cząsteczek rtęci.

Pomiary współczynnika absorpcji dla danej długości fali nasyconej pary rtęci przeprowadzono w następujący sposób ³⁾: za pomocą monochromatora kwarcowego wydzielano z widma iskry jeden z jej prążków i rzucano to

¹⁾ Np. Wood i Van der Lingen l. c. lub Houtermans, ZS. f. Phys. 41, 140, 1927.

²⁾ Por. Carrelli i Pringsheim l. c.

³⁾ Por. pracę Jabłoński i Pieńkowski, Spr. i Pr. P. T. F. zesz. III, 9, 1925 lub Journ. de Phys. 6, 177, 1925.

światło wzdłuż osi naczynka, stosowanego przy badaniach opisanych w § 1. Nadawano soczewkom monochromatora takie położenie, by przekrój wiązki fluorescencyjnej miał wzdłuż osi naczynka (8 cm) możliwie stałą wartość. Fotografowano wiązkę fluorescencyjną pod kątem prostym względem osi wiązki zapomocą podwójnego anastygmatu *Rodensocka* (*Eurynar* 4,5) w wielkości naturalnej. Na każdej kliszy robiono kilka fotografii wiązki przy tem samym wzbudzeniu, lecz różnych temperaturach.

Zanik zaczernienia wzdłuż obrazu wiązki fluorescencyjnej wyznaczano zapomocą mikrofotometru *Molla*. Ponieważ chodziło jedynie o zmiany względne współczynników absorpcji, więc nie robiono znaczków fotometrycznych na kliszach w celu przerachowania krzywych fotometrycznych na krzywe natężeń, a poszukiwaną wielkość bezpośrednio odczytywano z danych mikrofotometrycznych. Wymierzano bowiem długości odcinków, na końcach których zaczernienie na dwu obrazach wiązki posiada tę samą wartość; jest rzeczą jasną, że stosunek współczynników absorpcji równy jest odwrotnemu stosunkowi długości tych odcinków. Dla danych dwu krzywych fotometrycznych wyznaczono takie stosunki, biorąc różne zaczernienia początkowe i końcowe, poczem obliczano średnie szeregu (5—7) takich wartości. Dodatnią właściwością zastosowanej tu metody jest to, że nie jest potrzebne stałe natężenie źródła światła. Temperatury pieca wyznaczone były zapomocą termoelementu z dokładnością do $\pm 3^{\circ}$ C.

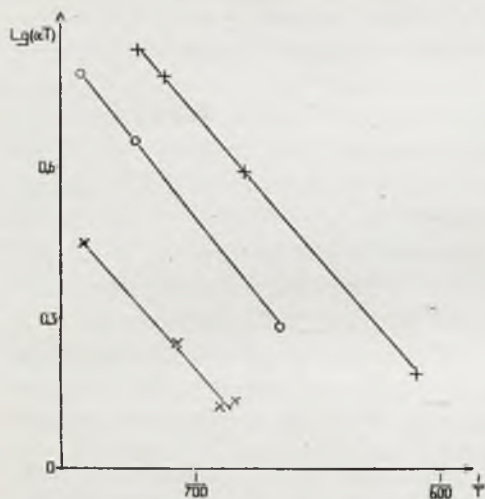
Pomiary przeprowadzono przy wzbudzaniu fluorescencji prążkami widma iskry *Cd* 2144 Å, 2573 Å, 2749 Å. Z otrzymanych liczb można obliczyć ciepło parowania cząsteczek rtęci, jeśli się zastosuje równanie termodynamiczne $lg_{10}p = -\frac{\lambda_2}{2,3RT} + Const$, gdzie λ_2 jest szukanem ciepłem parowania. Ponieważ ciśnienie cząstkowe cząsteczek rtęci p jest proporcjonalne do $\alpha.T$, gdzie α oznacza współczynnik absorpcji¹⁾, więc, wykreślając krzywą zależności $lg(\alpha.T)$ od $\frac{1}{T}$, winniśmy otrzymać linię prostą, nachylenie której daje nam szukaną wartość λ_2 . Ponieważ stała w równaniu oraz bezwzględna wartość α nie są nam znane, więc możemy otrzymane krzywe dowolnie przesunąć równolegle do osi rzędnych.

Trzy w ten sposób otrzymane krzywe przedstawione są na wykresie na rys. 7. Ich prostolinjowość a także równoległość wskazuje na stosowalność równania termodynamicznego. Z nachylenia prostych otrzymujemy na ciepło parowania λ_2 wartości: 10,6; 11,2; 11,7 $\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$. Liczby te mało się od siebie różnią, średnia więc 11,2 $\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$ nie powinna zbyt daleko oddalać się od rzeczywistości, co tembardziej wydaje się przekonywające, że liczby te zostały uzyskane przez pomiary w trzech daleko od siebie leżących obszarach widmowych. Zgodność tych liczb jest nawet większa aniżeli by się

¹⁾ Patrz *Carrelli i Pringsheim* l. c.

można było spodziewać, ponieważ zgóry można było przewidywać, że przy wzroście temperatury powinny mieć miejsce zmiany rozkładu natężeń absorpcji pasmowej.

Jeśli teraz z krzywej ciśnienia pary rtęci $\lg_{10} p = -\frac{3166}{T} + 7,98 - 0,000131 \cdot T$, otrzymanej przez Van Laara¹⁾ i ważnej w granicach temperatur od 100° do 600° C obliczymy ciepło parowania λ_1 atomów rtęci, które wynosić więc będzie około $14,5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, to będziemy mogli znaleźć ciepło dysocjacji cząsteczek Hg_2 ze wzoru $Q = 2\lambda_1 - \lambda_2$. Ciepło dysocjacji wynosić więc będzie niecałe $18 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$. Ponieważ ciepło parowania cząsteczek rtęci jest mniejsze od ciepła parowania atomów, więc



Rys. 7. Proste odpowiadają prążkom światła wzbudzającego + 2144, × 2573, ○ 2749 Å.

względna koncentracja cząsteczek w parze nasyconej musi maleć przy wzroście temperatury; procentowej jej wartości nie można jednak obliczyć, ponieważ nie jest nam znana stała w zastosowanym tu równaniu termodynamicznym.

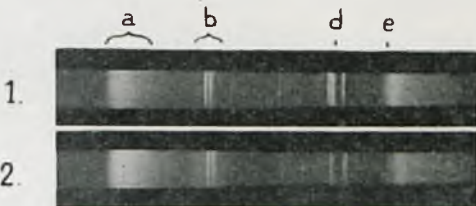
Pringsheim i Terenin (l. c.) badali zależność natężenia widzialnej fluorescencji pary rtęci nasyconej od ciśnienia i znaleźli w przybliżeniu zależność prostoliniową, co wskazywałoby na to, że ciepło dysocjacji cząsteczek rtęci równe jest ciepłu parowania atomów. Ponieważ liczba ta jest wielokrotnie większa od wartości podanej przez Koernickiego

(l. c.), więc autorzy ci sądzili, że w doświadczeniach ich tkwić musiały źródła znacznie większych błędów. Autor niniejszej pracy zwrócił uwagę na to (l. c.), że ich rezultat jest jednak bardziej wiarogodny niż to sami wzmiankowani autorzy przypuszczali, co obecnie okazało się całkowicie słuszne. Że otrzymane przez Pringsheima i Terenina ciepło dysocjacji jest mniejsze od rzeczywistego, to daje się łatwo wyjaśnić na podstawie obserwacji autora nad zmianą stosunku natężeń pasm w widmie fluorescencji nasyconej pary rtęci. Okazuje się bowiem, że natężenie pasm długofalowych szybciej wzrasta przy wzroście gęstości pary, aniżeli pasma Stubiinga (f). Na rys. 8 mamy załączone fotografie widma fluorescencji pary nasyconej przy wzbudzeniu światłem iskry Zn przy dwu różnych temperaturach 1) niższej i 2) wyższej. Zaczernienie pasma (f) jest większe w przypadku

¹⁾ Tabl. Ann. Intern. de Constantes, Vol. VI, 1-ère partie p. 149, 1927.

pierwszym (o wiele dłuższa ekspozycja), pomimo tego jednak zaczernienie pasm (*a*) i (*b*) jest większe w przypadku drugim. Zmiana stosunku natężeń pasm (*a*) i (*b*), o której wzmiankowaliśmy w § 3-im, nie daje się na tych fotografiach zauważyć. Można więc przypuszczać, że natężenie pasma widzialnego (*a*) wzrasta nieco szybciej niż współczynnik absorpcji pasmowej, t. j. szybciej niż koncentracja cząsteczek [zaś pasma (*f*) wolniej]. Nie jest więc rzeczą dziwną, że Pringsheim i Terenin otrzymali na ciepło dysocjacji wartość nieco za małą.

Powstaje więc teraz pytanie, czem objaśnić tak daleko idącą rozbieżność wyników Koernickego z jednej, Pringsheima i Terenina oraz autora z drugiej strony. Ponieważ obserwacje fluorescencji wykonane były przez autora w tych samych warunkach co obserwacje Koernickego absorpcji pasma (*d*), ponieważ dalej jeden ze wzorów zastosowanych przez tego ostatniego nie jest w ogólności prawdziwy¹⁾, byłoby rzeczą nader pożądaną powtórzenie pomiarów Koernickego w celu usunięcia istniejącej sprzeczności.



Rys. 8.

§ 5. Dyskusja wyników.

Widzimy więc, że doświadczenie daje na ciepło dysocjacji cząsteczek rtęci wartość zgodną z zaproponowanym przez autora nowym przyporządkowaniem pasm absorpcyjnych do stanów 2^3P atomu. Że z granic zbieżności układów pasm, które w dalszym ciągu oznaczać będziemy przez odpowiadające im stany atomów, otrzymujemy liczby, różniące się od otrzymanej wartości $18 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, to możemy wyjaśnić w następujący sposób. Co do granicy zbieżności układu pasm 2^3P_0 , to wartość otrzymana jest dwa razy za mała; znaną jest jednak rzeczą, że jeśli pasma nie są wymierzone dostatecznie blisko granicy zbieżności, to ekstrapolacja daje nam na długość fali tej granicy wartość większą od rzeczywistej, co do danego przypadku stosuje się w stopniu dość znacznym, ponieważ istotnie wymierzone przez Lorda Rayleigha pasma układu 2^3P_1 znajdują się daleko od granicy serji (która powinna leżeć około 2300 Å). Dlatego też w przypadku drugiego układu pasm Rayleigha, t. j. serji 2_3P_1 , która wymierzona została o wiele bliżej granicy serji (2210 Å), otrzymaliśmy wartość na ciepło dysocjacji bliższą rzeczywistej niż w przypadku poprzednim (patrz *wstęp*).

Zupełnie inaczej przedstawia się zagadnienie w przypadku wartości ciepła dysocjacji, obliczanego z granicy zbieżności serji pasm obserwowanych

¹⁾ l. c. wzór (14) na str. 223.

w fluorescencji t. zw. serji 2^3P_2 . Dla granic zbieżności układów, wzbudzonych światłem iskry *Zn* i *Al*, otrzymujemy wartości 17 i 20,5 $\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, a więc w jednym przypadku za mało, w drugim za dużo. Przypadek pierwszy jest mniej miarodajny, ponieważ nakładają się tam właściwie trzy serje, wzbudzone trzema prążkami iskry (§ 1); drugi zaś (wzbudzenie monochromatyczne) zgodnie z przewidywaniem teoretycznym daje granicę serji, leżącą zbyt daleko w nadfiolecie. Przewidywanie to opiera się na uwadze, że w przypadku fluorescencji nie mamy do czynienia z prawdziwymi serjami pasm, odpowiadających wszystkie temu samemu stanowi oscylacyjnemu poziomu cząsteczki energetycznie niższego (co mamy zrealizowane w przybliżeniu w absorpcji), że są to raczej pozorne serje takich pasm, z których każdemu odpowiadają różne liczby kwantowe oscylacyjne obu poziomów górnego i dolnego. Wziąwszy pod uwagę parabolę natężeniową *C o n d o n a*, zauważamy od razu, że przy absorpcji cząsteczki z największym prawdopodobieństwem przechodzić mogą do dwu stanów oscylacyjnych cząsteczki wzbudzonej, t. j. że występują dwa obszary absorpcyjne, z których za dolny obszar układu 2^3P_2 uważać będziemy 4 pasma *W o o d a* koło 2345 Å (zgodnie z uwagami zawartymi w § 1), za górny zaś — pasmo absorpcyjne, zaczynające się od 2100 Å ku falom krótkim. Pasemka *W o o d a* uważać można za odpowiadające temu samemu stanowi oscylacyjnemu górnemu a różnym dolnym (t. j. cząsteczki niewzbudzonej). Opisana w § 1 budowa pasma (*f*) występuje we fluorescencji przy wzbudzeniu w obszarze absorpcyjnym wyższym, t. j. poza 2100 Å. Cząsteczka tak wzbudzona, posiadająca liczbę kwantów oscylacyjnych n_1 , może emitować dwa pasma, należące do dwu ramion paraboli *C o n d o n a*, przyczem jedno będzie leżeć w obszarze wzbudzenia, drugie będzie bardziej od 2345 Å długofalowe. Ponieważ jednak zderzenia z atomami rtęci sprowadzają niektóre cząsteczki wzbudzone ze stanu oscylacyjnego n_1 do stanów oscylacyjnych niższych, więc emitowane będą nie dwa pasma, lecz całe duże grupy pasm, krótko i długofalowa względem 2345 Å, odpowiadające obu ramionom paraboli *C o n d o n a*. Jak można łatwo zauważyć, obie te grupy będą posiadały malejącą odległość pasm, jedna w kierunku fal krótkich, druga w kierunku fal długich, przyczem pozorna granica zbieżności grupy krótkofalowej musi być przesunięta względem rzeczywistej granicy zbieżności serji absorpcyjnej w kierunku fal krótkich. To tłumaczy w zupełności zbyt wielką wartość, otrzymaną na ciepło dysocjacji z granicy zbieżności serji, wzbudzonej światłem iskry aluminowej.

Parabola *C o n d o n a* serji 2^3P_2 powinna posiadać znaczną rozwartość, ponieważ górny obszar absorpcyjny cząsteczki normalnej częściowo sięga do obszaru absorpcji ciągłej. Tak wielka rozwartość jej tłumaczy również niewystępowanie wspomnianej grupy pasm względem 2345 Å długofalowej; może tam jedynie występować słaba emisja ciągła, pochodząca z rozpadu

cząsteczki wzbudzonej na atomy normalne. Przytoczony tu pogląd nie daje jednak wyjaśnienia dziwnego zjawiska niewystępowania długofalowych wyrazów grupy pasm krótkofalowej względem 2345 \AA przy wzroście długości fali światła wzbudzającego (§ I str. 234)¹⁾. Że występuje całkowity układ pasm (f), a nie dwa (właściwie jedno ze względu na dużą rozwartość paraboli) pasemka we fluorescencji, to zawdzięczamy zapewne dość długiemu czasowi życia cząsteczki Hg_2 w stanie wzbudzonym 2^3P_2 .

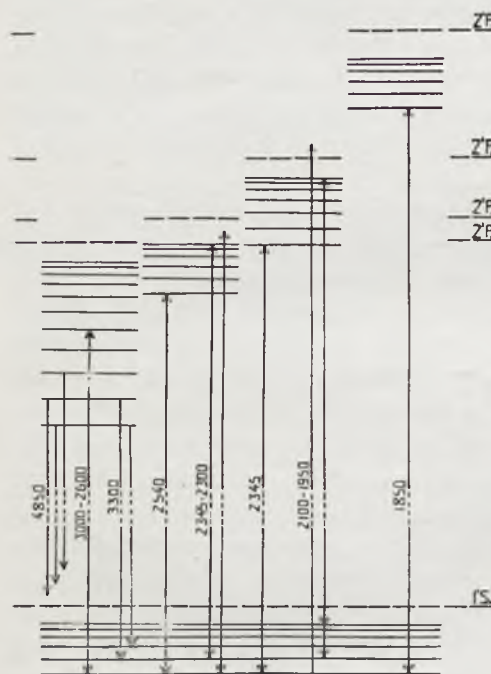
Inaczej się sprawa przedstawia w przypadku serii 2^3P_1 . Jeśli pasmo (d) uważać będziemy za dolny obszar absorpcyjny układu 2^3P_1 , to stwierdzić musimy, że tutaj rozwartość paraboli *C o n d o n a* musi być nieco mniejsza niż dla układu 2^3P_2 . Ponieważ cząsteczka w stanie 2^3P_1 posiada zapewne czas życia bardzo krótki, więc przy wzbudzeniu w górnym obszarze absorpcyjnym ($2341-2297 \text{ \AA}$) nie powinniśmy otrzymać w emisji układu pasm, rozciągającego się od miejsca wzbudzenia aż poza pasmo (d), lecz bezpośrednią reemisję długości fali wzbudzającej wraz z towarzyszącą jego częścią długofalową względem pasma (d) (zapewne nie pasmową a ciągłą). Tem się tłumaczy istnienie względnie ciemnej przerwy w widmie fluorescencji pomiędzy pasmami (d) i (e).

Przechodzimy teraz do serii pasm, która oznaczona została przez 2^3P . Odpowiadający jej obszar absorpcyjny rozciąga się przy większych ciśnieniach w kierunku fal długich do 3200 \AA . Ponieważ zapomocą tak długofalowego światła (3125 \AA wedle *R a y l e i g h a*) można wzbudzić fluorescencję pasm (a) i (b), więc jest rzeczą możliwą, że pasmo (b) jest emitowane przez cząsteczki, znajdujące się w stanie elektronowym 2^3P_0 o malej bardzo liczbie kwantów oscylacyjnych. Że w pasmie (b) nie występuje budowa pasmowa [jak np. w pasmie (f)], można wyjaśnić znaczną metatrwałością cząsteczki w tym stanie; wskutek długiego czasu życia cząsteczki (w każdym razie wynosi on około 10^3 sek.) wszelka początkowo istniejąca struktura zostać winna na skutek licznych zderzeń zatarta. Poza tem maksymalne natężenie powinien wykazywać obszar niskich kwantów oscylacyjnych, co jest zgodne z obserwacją, że natężenie pasma (b) szybko maleje w kierunku fal krótkich (t. j. wzrastającej energii oscylacji stanu wzbudzonego). Możemy teraz w dalszym ciągu założyć, że drugim obszarem emisyjnym cząsteczki wzbudzonej 2^3P_0 (o malej liczbie kwantów oscylacyjnych) jest pasmo (a). Rachunek wykazuje, że emisja pasma (a) związanaby być musiała z całkowitą dysocjacją cząsteczki na atomy normalne, przyczem część energii zostałaby zamieniona na energię kinetyczną rozpadających się składników. Pasma (a) byłoby więc pasmem istotnie ciągłym; parabola *C o n d o n a*,

¹⁾ W pracy autora, poświęconej tym samym zagadnieniom, co praca niniejsza, a ogłoszonej w *ZS. f. Phys.* 55, 338, 1929, zostały wypowiedziane poglądy nieco od tu podanych odmienne, które jednak ze względu na szereg trudności autor widział się zmuszonym zmienić.

odpowiadająca przejściu cząsteczki ze stanu 2^3P_0 do normalnego, musiałaby więc posiadać ogromną rozwarłość. Pozatem jej wierzchołek przesunięty być winien ku wyższym liczbom kwantowym oscylacyjnym; wynikałoby stąd, że pasmo (b) odpowiada przejściom cząsteczki nie do zerowego stanu oscylacyjnego cząsteczki normalnej, lecz do stanów wyższych, że zaś obszar absorpcyjny 3100—2600 Å jest dolnym obszarem absorpcyjnym cząsteczki normalnej. Górny obszar absorpcyjny leżeć więc winien w obszarze ciągłym t. j. poza 2300 Å w kierunku fal krótkich. Oba obszary posiadać powinny absorpcję względnie słabą, ponieważ stan 2^3P_0 cząsteczki, jak już było wzmiankowane, jest metatrwały i to w znacznej mierze.

Powyższe rozważania dają więc możliwość całkowitego przyporządkowania pasm emisyjnych i absorpcyjnych do poszczególnych stanów cząsteczki rtęci. Podstawą tego przyporządkowania jest schemat poziomów energetycznych cząsteczki rtęci wyobrażony na rys. 9, który to rysunek zrozumiały jest bez bliższych wyjaśnień. Jest rzeczą widoczną, że ciepła dysocjacji cząsteczki wzbudzonej są większe od ciepła dysocjacji cząsteczki normalnej; różnice te dla stanów $2^3P_{0,1,2}$ wynoszą około 20, 0,15, 4 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$. Dlatego też wartości kwantów oscylacyjnych stanów wzbudzonych są większe od tychże wielkości dla stanu normalnego cząsteczki, np. najniższe kwanty serii 2^3P_2 wynoszą 400 cm^{-1} , gdy z odległości pasemek absorpcyjnych W o o d a (2345 Å) otrzymujemy liczbę około czterech razy mniejszą¹⁾.



Rys. 9. Schemat poziomów energetycznych cząsteczki rtęci.

im większe ciepło dysocjacji cząsteczki w danym stanie wzbudzenia, tem dłuższy czas życia cząsteczki w tym stanie (t. j. stan ten jest bardziej metatrwałym), parabola C o n d o n a, odpowiadająca przejściu z danego stanu do normalnego, staje się bardziej rozwarta. To ostatnie było zgóry

Na załączonym schemacie można zauważyć dość ciekawą zależność:

¹⁾ Tę samą liczbę otrzymuje się w przybliżeniu z odstępów antistokesowskich wyrazów serii rezonansowej pasm wzbudzonej przez prążek 2537 Å, ostatnio zaobserwowanej przez O l d e n b e r g a [ZS. f. Phys. 55, 1, 1929; por. także obie prace autora uw.²⁾ i ³⁾ str. 249].

do przewidzenia na podstawie rozważań Francka i Condon: przy danym przejściu liczba kwantowa energii oscylacyjnej musi ulec tem większej zmianie, im znaczniejsza zmiana wiązania atomów w cząsteczce ma miejsce. Jest rzeczą jasną, że na podstawie znalezionej tu reguły pasmo (g) należy przypisać stanowi 2^1P_1 cząsteczki, który to stan winien posiadać dość krótki czas życia ze względu na zauważoną przez Terenina (l. c.) reemisję prążków wzbudzających w obszarze pasma (g).

Wyżej podane przyporządkowanie pasma (a) natrafia na poważną trudność, na którą należy zwrócić uwagę; jest ona ściśle związana z wpływem zderzeń na występowanie tego pasma. Pasma to bowiem powstaje nie przez spontaniczną emisję, co jest jedynym przedmiotem rozważań teorii Francka-Condon, a przy zderzeniu drugiego rodzaju cząsteczki z atomem. Trudność ta może być chwilowo ominięta, jeśli się założy, że obszarowi emisji pasma (a) paraboli Condon odpowiada bardzo małe prawdopodobieństwo emisji i że to prawdopodobieństwo znacznie wzrasta podczas zderzenia z powolnymi¹⁾ atomami.

Opierając się na przytoczonym schemacie poziomów energetycznych cząsteczki rtęci, wyjaśnić można szereg faktów doświadczalnych dotychczas niezrozumiałych oraz przewidzieć zjawiska nowe. A więc naprzykład wyjaśnić można rozkład i zmiany względne natężeń pasm w widmie fluorescencji przy różnych wzbudzeniach²⁾, niszczący wpływ małych domieszek wodoru na pasma (a) i (b), powstawanie fluorescencji prążkowej w parze silnie naświetlonej i zależność jej natężenia od gęstości i temperatury pary³⁾. To ostatnie zagadnienie ściśle jest związane z zagadnieniem czasu świecenia fluorescencji, co do którego rozważania tu podane każą przewidywać, że zderzenia skracają czas świecenia, wzrost zaś temperatury winien go przedłużać.

Streszczenie wyników.

1. Zbadano warunki wzbudzania i budowę pasm w widmie fluorescencji pary rtęci.
2. Stwierdzono, że pasma te emitowane są przez wzbudzone cząsteczki, które utworzone zostały z cząsteczek, wzbudzonych do wyższych poziomów energetycznych przy zderzeniu z atomem. Wydajność takich zderzeń szybko maleje przy wzroście względnej energii kinetycznej zderzających się układów.

¹⁾ Co może być w związku z dłuższem przebywaniem cząsteczki w polu działania atomu.

²⁾ Patrz pracę autora w ZS. f. Phys. 50, 657, 1928, gdzie rozważania uzupełnić należy przez uwzględnienie nowego przyporządkowania pasm (a) i (b).

³⁾ Patrz pracę autora w ZS. f. Phys. 55, 338, 1929.

3. Wykazano, że oba pasma emisyjne 3300 i 4850 Å należą do tego samego nośnika i że prawdopodobnie pierwsze powstaje przez spontaniczną emisję, drugie zaś przy zderzeniu drugiego rodzaju z atomem.
4. Na podstawie badań nad zmianami współczynników absorpcji pasmowej w parze rtęci nasyconej przy zmianie temperatury obliczono ciepło parowania cząsteczek rtęci. Wynosi ono około $11 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$, obliczone zaś stąd ciepło dysocjacji tychże cząsteczek około $18 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$.
5. Podano prawdopodobny schemat poziomów energetycznych cząsteczki rtęci. Schemat ten daje całkowite przyporządkowanie dotychczas obserwowanych pasm rtęciowych, zgodne z teorią Francka-Condon'a i z wyznaczonym ciepłem dysocjacji cząsteczki w stanie normalnym.

Panu Profesorowi Dr. S. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za cenne rady i wskazówki, których mi nie szczędził, oraz za życzliwość, którą mi stale okazywał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 20 czerwca 1929.

Note ajoutée à la correction.

La chaleur de dissociation des molécules de mercure déterminée par Pringsheim et Terenin (ZS. f. Phys., 46, 330, 1928) serait un peu moins élevée. Elle aurait, d'après ces auteurs, la valeur de $13 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol. gr.}}$. La divergence avec nos résultats s'explique par le fait que l'intensité de la bande (a) croit en fonction de la température plus vite que l'absorption de la vapeur saturée (v. fig. 8, où la photographie 1 représente le spectre de fluorescence de la vapeur saturée à une température plus élevée que dans celui de la photographie 2).

A. Piekara.

O charakterze ogólnym i postaci wzoru na stałą dielektryczną mieszanin niejednorodnych.

Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die Dielektrizitätskonstante unhomogener Mischungen.

Zusammenfassung.

§ 1.

Von den mannigfaltigen Mischungen, welche zwei Körper eingehen können, betrachtet der Verfasser nur solche unhomogene (sog. ideale) Mischungen, welche folgende Bedingungen erfüllen:

1. Keiner von den beiden Bestandteilen der Mischung übt auf die Eigenschaften des anderen Einfluss aus, d. h. bei der Mischung treten keine sekundäre Erscheinungen auf.

2. Ein Bestandteil stellt eine Menge von Kügelchen dar, welche im Verhältnis zu ihren gegenseitigen Abständen klein sind und welche in regelloser Anordnung in dem zweiten Bestandteile eingebettet sind.

Die verschiedenen Formeln (1) — (5), welche für die DK von Mischungen Geltung haben, haben die Gestalt der Formel (6), welche die Additivitätseigenschaft ausdrückt. Diese Eigenschaft ist nicht a priori sichtbar, wie sie auch keine Folge der Erfahrung ist. Keine der Formeln (1) — (5) steht mit der Erfahrung in Übereinstimmung.

Für die Formeln, die die DK idealer Mischungen ausdrücken, wurden ausser dem Wienerschen Proportionalitätspostulat (II) noch zwei andere Postulate (I und III) festgestellt. (Hier bezeichnen: ϵ_1 — die DK der dispersen Phase, δ — ihre Volumenkonzentration, ϵ_2 — die DK des dispergierenden Mediums und ϵ — die DK der ganzen Mischung).

- Postulat I. a) $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ ist eine stetige und eindeutige Funktion, deren Argumente die Ungleichungen (7) erfüllen;
 b) $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ ist eine wachsende Funktion der beiden Veränderlichen ε_1 und ε_2 , wie sie auch ferner eine abnehmende Funktion der Veränderlichen δ ist, falls $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, oder eine wachsende, falls $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ist;
 c) es ist $F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, 0) = \varepsilon_2$
 und $F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, 1) = \varepsilon_1^1$.
- Postulat II. Es ist $F(n\varepsilon_1, n\varepsilon_2, \delta) = nF(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$, wo n eine beliebige positive Zahl ist (Wiensches Proportionalitätspostulat).
- Postulat III. a) $\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \varepsilon = \lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = F^*(\varepsilon_2, \delta)$, (II)
 wo F^* eine stetige Funktion für $\varepsilon_2 \geq 1$ und $0 \leq \delta \leq 1$ bildet;
 b) $\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \varepsilon = \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = +\infty$. (I2)

Das I Postulat wird durch alle Formeln (1) bis (5) erfüllt. Das II erfüllen nur die Formeln (1), (2) und (5). Das III dagegen wird durch keine von diesen Formeln erfüllt²⁾.

§ 2.

In diesem Paragraphen wurde folgender Satz bewiesen: Wenn die Veränderlichen ε , ε_1 , ε_2 und δ durch eine das Postulat I und III erfüllende Funktion $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ gebunden sind, dann existiert keine Funktion $f(\xi)$ welche für diese Veränderlichen die Gleichung (6) erfüllt. Mit anderen Worten: die für die DK einer idealen (oder quasi-ideal³⁾) Mischung geltende Formel kann nicht den Additivitätscharakter [die durch die Gl. (6) ausgedrückt ist] besitzen.

§ 3.

Um eine allgemeine Gestalt der Formel, die die DK der idealen Mischung darstellt, anzugeben, beschränkt man sich erstens auf sehr kleine Volumenkonzentrationen der dispersen Phase. Zweitens ist es erforderlich

¹⁾ Aus a), b) und c) ergibt sich (8).

²⁾ Der erste Teil des III Postulats [Gl. (II)] erfüllen nur die Formeln von Lorenz-Lorentz und Wiener. Darum wurde in meinen auf S. 259 zitierten Arbeiten eine von diesen Formeln (nämlich die Lorenz-Lorentzsche) angewandt. Andere Formeln liefern z. B. für die DK der Hg-Ölemulsionen unendliche Werte, während ich natürlich endliche bekam.

³⁾ Mit diesem Namen ist eine unhomogene Mischung bezeichnet, welche sich von den idealen Mischungen nur durch nichtkugelige Gestalt der Bausteine unterscheidet bei welcher aber unbedingt einer von beiden Bestandteilen eine geschlossene Phase bildet.

ausser obigen drei Postulaten eine von dem Verfasser auf experimentellem Wege festgestellte Tatsache heranzuziehen: die Abhängigkeit nämlich der DK einer idealen Mischung von ihrer Volumenkonzentration liefert für $\delta \ll 1$ eine (praktisch) lineare Funktion (A. Piekara, l. c.). Es ergibt sich

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right], \quad (15)$$

wo $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet ist:

1. immer ist $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > 0$,
2. $\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ ist eine wachsende Funktion von ε_1 und eine abnehmende Funktion von ε_2 ,
3. $\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = \frac{1}{a}$, wo $a > 0$ eine Konstante ist [oder $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ wächst zugleich mit der ersten Potenz von ε_1 zu $+\infty$ an],
4. $\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = -\frac{1}{b}$, wo $b > \delta^*$ (δ^* — beliebige $\delta \ll 1$) ist eine Konstante [oder $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ wächst zugleich mit der ersten Potenz von ε_2 zu $+\infty$ an],
5. $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ wird n -fach, wenn man ε_1 und ε_2 ver- n -facht.

Alle diese Bedingungen erfüllt z. B. die Funktion $a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2$, so dass die Formel (15) in (15') übergeht. Diese Gestalt ist nicht die einzige, aber sie ist nur wahrscheinlich.

Es soll nun aus der Formel (15) ein wichtiger Schluss gezogen werden. Für $\varepsilon_1 = +\infty$ geht sie in die Formel (20) über. Wenn man $\varepsilon - \varepsilon_2 = \Delta\varepsilon$ setzt, erhält man

$$\Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_2}{a} \delta. \quad (21)$$

Aus den von dem Verfasser (l. c.) für eine feinkörnige Hg/Vaselinemulsion erhaltenen Daten (S. 263 u. 264 im Text) erhält man $\frac{1}{a} = \text{ca. } 4$. Dann

$$\Delta\varepsilon = 4\varepsilon_2 \delta. \quad (23)$$

Diese Formel kann man also für die Emulsionen mit auftretenden sekundären Erscheinungen anwenden. Man erhält so den reinen Mischungseffekt, den wir durch $\Delta\varepsilon_m$ bezeichnen. Durch Anwendung der Gl. (22) ($\Delta\varepsilon_e$ bezeichnet hier den auf experimentellem Wege für diese Emulsion gefundenen Wert von $\varepsilon - \varepsilon_2$) kann man $\Delta\varepsilon_w$ berechnen d. h. die Veränderung der DK der Mischung, welche von sekundären Erscheinungen herrührt. Meistens ist das eine Verminderung der DK, die eine Folge des richtenden Einflusses der elektrischen Ladung auf die umgebenden Flüssigkeitsdipole ist (der sog. „Dipoleffekt“). In Ölemulsionen ist er, wie der Verfasser früher gefunden hat (l. c.), der Grössenordnung nach 10^{-3} .

§ 4.

Mit Rücksicht auf $\delta \ll 1$ kann man die Formel (15) durch die Formel (24) ausdrücken. Wenn wir die Forderung stellen, dass diese Formel die Gestalt der Gleichung (6a) (die die Additivitätseigenschaft ausdrückt) annehmen soll, dann geht diese Formel in die Formel (5) (logarithmische Mischungsregel) über¹⁾. Dasselbe Verfahren führt, bei der Formel (15) angewandt, zu der Silbersteinschen Formel, die das Postulat III nicht erfüllt und von der Erfahrung vollständig abweicht.

Eingegangen am 30. Juli 1929.

§ 1.

Do obliczania stałej dielektrycznej mieszanin (ϵ) służy cały szereg wzorów. Występują w nich stałe dielektryczne ϵ_1 i ϵ_2 obu składników mieszaniny, oraz ich stężenia względne δ_1 i δ_2 , przyczem

$$\delta_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}, \quad \delta_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2},$$

gdzie v_1 i v_2 są to objętości składników pierwszego i drugiego ($\delta_1 + \delta_2 = 1$). Stężenie tego składnika, który stanowi fazę zamkniętą, oznaczają będziemy w dalszym ciągu literą δ , jego stałą dielektryczną literą ϵ_1 . Oto są częściej spotykane wzory:

$$\sqrt{\epsilon} = \delta \sqrt{\epsilon_1} + (1 - \delta) \sqrt{\epsilon_2} \quad (\text{Beer}), \quad (1)$$

$$\epsilon = \delta \epsilon_1 + (1 - \delta) \epsilon_2 \quad (\text{Silberstein}), \quad (2)$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \delta \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} + (1 - \delta) \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \quad (\text{Lorenz-Lorentz}), \quad (3)$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + u} = \delta \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + u} + (1 - \delta) \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + u} \quad (\text{Wiener}), \quad (4)$$

(u jest to pewna liczba, zależna od rodzaju mieszaniny),

$$\lg \epsilon = \delta \lg \epsilon_1 + (1 - \delta) \lg \epsilon_2 \quad (\text{Lichtenecker}). \quad (5)$$

Jak widać, występuje w nich pewna funkcja f , dla każdego wzoru inna, która z wielkością δ związana jest zależnością

$$f(\epsilon) = \delta f(\epsilon_1) + (1 - \delta) f(\epsilon_2). \quad (6)$$

Wyrzycimy to tak: wzory na stałą dielektryczną mieszanin posiadają własność addytywności, którą wyraża wzór (6)²⁾. Własność ta zresztą nie jest a priori oczywista, ani też nie jest koniecznym następstwem doświadczenia.

¹⁾ Diese Formel erfüllt das III Postulat nicht und daher hat sie für ideale Mischungen keine allgemeine Bedeutung; dagegen für homogene Mischungen steht sie in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

²⁾ Wyjątek stanowi wzór Rayleigha, p. przypisek 1 na str. 262.

W dalszym ciągu rozpatrywać będziemy tylko takie mieszaniny niejednorodne, które spełniają następujące warunki:

1. Żaden z obu składników mieszaniny nie wpływa na własności składnika drugiego. Innymi słowy, mieszanina ma być zupełnie wolna od t. zw. procesów wtórnych. W szczególności chodzi tu o to, aby polaryzacja molekularna składników nie zależała od ich koncentracji, co ma np. miejsce w mieszaninach cieczy dipolowych.

2. Jeden ze składników jest rozmieszczony w drugim w postaci kuleczek, beładnie rozrzuconych, których rozmiary są małe w porównaniu ze wzajemnymi odległościami. Mieszaniny takie nazywać będziemy *idealnymi*.

Ustalimy teraz 3 ogólne postulaty, jakie powinny spełniać wzory na stałą dielektryczną mieszanin idealnych¹⁾. Sens fizyczny wielkości ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ i δ nakazuje, aby zmieniały się one w następujących granicach:

$$\text{oraz} \quad \left. \begin{array}{l} \epsilon_1 \geq 1, \epsilon_2 \geq 1, \epsilon \geq 1 \\ 0 \leq \delta \leq 1, \end{array} \right\} \quad (7)$$

przyczem dla jakichkolwiek wartości zmiennych ϵ_1 , ϵ_2 i δ , spełniających te warunki, musi być ϵ zawarte pomiędzy ϵ_1 i ϵ_2 , więc:

$$\text{lub} \quad \left. \begin{array}{l} \epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_2 \\ \epsilon_2 \leq \epsilon \leq \epsilon_1. \end{array} \right\} \quad (8)$$

Trzy z pośród tych czterech zmiennych można uważać za zmienne niezależne. Funkcja

$$\epsilon = F(\epsilon_1, \epsilon_2, \delta), \quad (9)$$

określona dla wszystkich ϵ_1 , ϵ_2 i δ , spełniających nierówności (7), powinna być jednoznaczna. Żądanie to usprawiedliwione jest tem, że ściśle określona mieszanina nie może mieć dwóch stałych dielektrycznych; stałą dielektryczną mieszaniny idealnej trzy wielkości ϵ_1 , ϵ_2 i δ w zupełności określają²⁾. Następnie funkcja ta winna być ciągłą względem wszyst-

¹⁾ Postulaty te, z pewnymi zastrzeżeniami (p. niżej), stosować się będą nie tylko do mieszanin idealnych, lecz do wszystkich mieszanin niejednorodnych, które spełniają warunek 1 mieszanin idealnych i których jeden ze składników stanowi fazę zamkniętą, lecz niekoniecznie posiada postać kulek. W dalszym ciągu mieszaniny takie nazywać będziemy *niemal-idealnymi*.

²⁾ Jeśli mieszanina jest niemal-idealna, to ϵ zależy jeszcze od następujących 4 czynników:

1. wielkości ziarenek fazy zamkniętej,
2. ich rozmieszczenia w ośrodku otaczającym,
3. zorientowania przestrzennego każdego ziarna i
4. kształtu ziarenek.

Z czynników 1 i 2 jeden tylko uważać można za niezależny, gdyż oba związane są pewną zależnością z wielkością δ . Nasze rozważania stosują się do mieszanin niemal-idealnych tylko w tym przypadku, jeśli czynniki 3 i 4 pozostają niezmiennymi, natomiast wraz z δ zmieniają się tylko czynniki 1 i 2, ale w sposób ściśle określony i zawsze ten sam. W przeciwnym bowiem razie funkcja (9) zależałaby jeszcze od dalszych, bliżej nieokreślonych zmiennych, albo byłaby niejednoznaczna funkcją δ .

kich zmiennych w obszarze określoności, wyznaczonym przez nierówność (7). Dalej funkcja ta powinna być funkcją rosnącą zmiennych ϵ_1 i ϵ_2 , oraz monotoniczną w ściślejszym znaczeniu zmiennej δ , mianowicie: musi być rosnącą, gdy $\epsilon_1 > \epsilon_2$ i malejącą, gdy $\epsilon_1 < \epsilon_2$. Wreszcie dla $\delta = 0$ powinno być $\epsilon = \epsilon_2$, dla $\delta = 1$ natomiast $\epsilon = \epsilon_1$. Wszystkie te własności wynikają z charakteru zależności ϵ od pozostałych zmiennych; danej nam przez teorię i doświadczenie. To wszystko jest treścią postulatu I, który wyrazimy tak:

- a) $\epsilon = F(\epsilon_1, \epsilon_2, \delta)$ jest funkcją ciągłą i jednoznaczną zmiennych ϵ_1 , ϵ_2 i δ , spełniających nierówność (7),
- b) $\epsilon = F(\epsilon_1, \epsilon_2, \delta)$ jest funkcją rosnącą zmiennych ϵ_1 i ϵ_2 , a względem zmiennej δ malejącą, gdy $\epsilon_1 < \epsilon_2$, lub rosnącą, gdy $\epsilon_1 > \epsilon_2$,
- c) $F(\epsilon_1, \epsilon_2, 0) = \epsilon_2$ oraz $F(\epsilon_1, \epsilon_2, 1) = \epsilon_1$ ¹⁾.

O. Wiener zwrócił uwagę na fakt, że jeśli stałe dielektryczne wszystkich składników powiększyć n razy, to stała dielektryczna mieszaniny powinna się również powiększyć n razy [jest to t. zw. postulat proporcjonalności²⁾]. Wynika to stąd, że przebieg linii sił w polu elektrycznym zależy tylko od stosunków stałych dielektrycznych poszczególnych dielektryków, nie zaś od ich bezwzględnej wartości. Zatem wzór na stałą dielektryczną mieszaniny winien spełniać postulat II (Wienera), który wyrazimy następującym równaniem

$$F(n\epsilon_1, n\epsilon_2, \delta) = nF(\epsilon_1, \epsilon_2, \delta), \quad (10)$$

gdzie n jest jakąkolwiek liczbą dodatnią.

Na jeszcze jeden fakt należy zwrócić uwagę. Jeśli stała dielektryczna ϵ_1 składnika w fazie zamkniętej wzrasta nieograniczenie, to stała dielektryczna ϵ mieszaniny dąży do wartości skończonej i jest funkcją ciągłą ϵ_2 i δ . Fakt ten jest nawet oczywisty, gdyż pojemność kondensatora nie wzrośnie do nieskończoności, gdy pomiędzy jego płytkami znajdzie się np. pyłek metalu. Przeciwnie, pojemność jego ma wartość skończoną i zmienia się w sposób ciągły z objętością pyłka metalu i stałą dielektryczną ośrodka, wypełniającego kondensator. Z drugiej strony, jeśli stała dielektryczna ϵ_2 fazy zamykającej wzrasta nieograniczenie, to również nieograniczenie wzrasta stała dielektryczna całej mieszaniny. Wówczas bowiem cały ośrodek zachowuje się w polu elektrycznym jak przewodnik i przebieg linii sił, rozkład elektryczności i t. d. nie zależą od tego, czy wewnątrz niego znajdują się obce ciała, czy też nie. Powiemy więc, że wzory na stałą dielektryczną mieszanin (idealnych, lub niemal-idealnych) powinny spełniać następujący postulat III:

¹⁾ Z a), b) i c) wynika natychmiast: d) dla jakichkolwiek wartości zmiennych ϵ_1 , ϵ_2 i δ , spełniających nierówność (7), ϵ spełnia zawsze jedną z nierówności (8).

²⁾ P. K. Lichtenecker, Phys. ZS. 27, p. 115, 1926.

$$a) \lim_{\substack{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty \\ \varepsilon_2 \rightarrow +\infty}} \varepsilon = \lim F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = F^*(\varepsilon_2, \delta), \quad (II)$$

gdzie F^* jest funkcją ciągłą obu zmiennych dla $\varepsilon_2 \geq 1$ i $0 \leq \delta \leq 1$, oraz

$$b) \lim_{\substack{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty \\ \varepsilon_2 \rightarrow +\infty}} \varepsilon = \lim F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = +\infty. \quad (I2)$$

Jeśli chodzi o spełnienie powyższych postulatów przez znane nam dotychczas wzory na stałą dielektryczną mieszanin, to postulat I spełniają wszystkie wzory (1)–(5), z postulatami II są w zgodzie tylko wzory (1), (2) i (5), natomiast żaden z tych wzorów nie spełnia postulatu III¹⁾.

§ 2.

Postawimy teraz zagadnienie, czy wzory na stałą dielektryczną mieszaniny, jeśli są addytywne [t. zn. mają postać (6)], mogą spełniać jednocześnie wszystkie trzy, ustalone w paragrafie poprzednim, postulaty? Odpowiedź na to jest przecząca. Nawet więcej: żaden wzór addytywny nie spełnia jednocześnie postulatów I i III. Twierdzenie to stosować się będzie tak do mieszanin idealnych, jak i do niemal-idealnych (p. zastrzeżenie w przypisku 2 na str. 255).

Dowód podzielimy na dwie części: A) wykazemy, że jeśli funkcja rzeczywista²⁾ $f(\xi)$ zmiennej rzeczywistej ξ czyni zadość równaniu (6), z którego wyznaczone ε spełnia postulat I, to $f(\xi)$ jest funkcją określoną, ciągłą i monotoniczną dla wszystkich wartości $\xi \geq 1$, B) wykazemy, że, jeśli $f(\xi)$ posiada powyższe własności, to równanie (6) sprzeczne jest z postulatami III.

A) Dla udowodnienia, że $f(\xi)$ jest określona w dziedzinie liczb rzeczywistych dla wszystkich wartości $\xi \geq 1$, zauważmy, że przynajmniej dla pewnych wartości argumentu funkcja $f(\xi)$ przybierać musi wartości określone, gdyż w przeciwnym razie zagadnienie nasze straciłoby sens. Niech więc $f(\xi_1)$ i $f(\xi_2)$ będą pewnymi określonymi wartościami tej funkcji i niech np. $\xi_1 < \xi_2$. Jeśli obierzemy $\varepsilon_1 = \xi_1$ i $\varepsilon_2 = \xi_2$, to na podstawie postulatu I mamy, że $\xi = F(\xi_1, \xi_2, \delta)$ zmienia się w sposób ciągły wraz ze zmienną δ w granicach (ξ_1, ξ_2) , gdy δ zmienia się w granicach $(0, 1)$. Zmieniając w tych granicach δ , widzimy, że przy pomocy równania

¹⁾ Pierwszą część postulatu III, wyrażoną równością (11), spełniają wzory Lorenza-Lorentza i Wienera. Z tego też powodu w pracach moich, cytowanych na str. 259, stosowałem dla emulsyj rtęci w wazelinie i oleju jeden z tych wzorów, mianowicie wzór Lorenza-Lorentza. Inne wzory, dając na ε wartość nieskończenie wielką, nie mogły być stosowane.

²⁾ Założenie to w niczem nie ogranicza naszego dowodu, gdyż jeśli $f(\xi)$ była funkcją zespoloną (oczywiście zmiennej rzeczywistej, gdyż ta oznacza stałą dielektryczną), to łatwo widzieć, że zarówno jej część rzeczywista, jak i urojona muszą spełniać każda z osobna równanie funkcyjne (6).

$$f(\xi) = \delta f(\xi_1) + (1 - \delta) f(\xi_2)$$

$f(\xi)$ jest określona w całym przedziale (ξ_1, ξ_2) . Jeśli natomiast obierzemy $\varepsilon_1 = \xi_1$ i $\varepsilon = \xi_2$, to z postulatu I wynika, że $\varepsilon_2 = \xi$ może się zmieniać tylko w granicach $(\xi_2, +\infty)$. Znow przy pomocy równania (6)

$$f(\xi_2) = \delta f(\xi_1) + (1 - \delta) f(\xi)$$

potrafimy obliczyć $f(\xi)$ dla pewnego argumentu $\xi_3 > \xi_2$. Stąd i w myśl poprzedniego wyniku, że $f(\xi)$ określona jest w całym przedziale (ξ_1, ξ_3) . Rozumując w podobny sposób dalej, dojdziemy do wniosku, że $f(\xi)$ musi być określona dla wszystkich wartości argumentu $\xi \geq 1$.

Dla udowodnienia, że funkcja $f(\xi)$ jest ciągłą i monotoniczną dla wszystkich $\xi \geq 1$, zauważmy, że dla pewnych określonych wartości ε_1 i ε_2 równanie (6) przybiera postać:

$$f[\xi(\delta)] = A\delta + B,$$

gdzie A i B są stałymi, zaś $\xi(\delta)$ na podstawie postulatu I jest funkcją ciągłą i monotoniczną zmiennej δ w przedziale $(0, 1)$. Stąd wynika, że $f(\xi)$ jest funkcją ciągłą i monotoniczną w przedziale $[\varepsilon_2 = \xi(0), \varepsilon_1 = \xi(1)]$. Ponieważ ε_1 i ε_2 posiadają wartości dowolne [lecz zgodne z (7)], przeto $f(\xi)$ jest funkcją ciągłą i monotoniczną dla wszystkich $\xi \geq 1$.

B) Udowodnimy teraz właściwe nasze twierdzenie, mianowicie, że funkcja $f(\xi)$, ciągła i monotoniczna dla $\xi \geq 1$, nie może być rozwiązaniem równania funkcyjnego (6), jeśli $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$ spełnia postulat III.

Przypuśćmy dla dowodu, że taka funkcja istnieje. Ponieważ jest ona określona, ciągła i monotoniczna dla wszystkich wartości argumentu $\xi \geq 1$ przeto, gdy $\xi \rightarrow +\infty$, to $f(\xi)$ albo posiada granicę, albo dąży do nieskończoności. Rozpatrzmy obydwie powyższe przypadki.

1. Niech $\lim_{\xi \rightarrow +\infty} f(\xi) = a$, gdzie a jest liczbą dowolną. Połóżmy na ε_1 wartość skończoną, podczas gdy $\varepsilon_2 \rightarrow +\infty$. Wzór (6) daje wówczas:

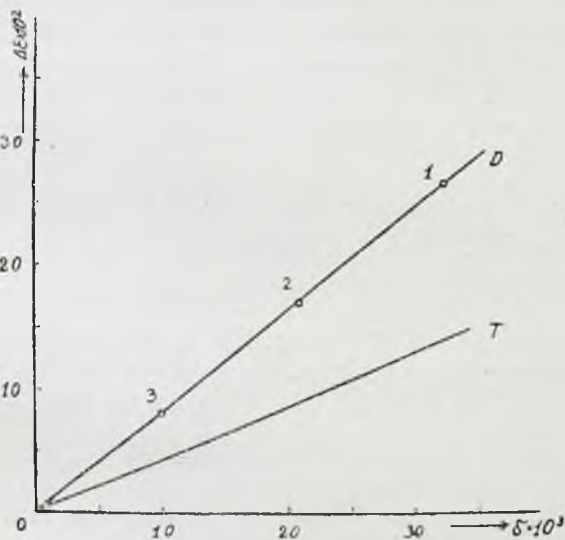
$$f(\varepsilon) = \delta [f(\varepsilon_1) - a] + a.$$

Nadto dla wszystkich $\varepsilon_1 \geq 1$ mamy $f(\varepsilon_1) \neq a$, z powodu monotoniczności i ciągłości funkcji $f(\xi)$. Ze wzoru tego wynika więc, że dla żadnego $\varepsilon_1 \geq 1$, i $0 < \delta < 1$ (przypadki ośrodka jednorodnego możemy odrzucić) nie może być $f(\varepsilon) = a$; ε pozostaje zatem skończone, co jest sprzeczne z drugą częścią postulatu III.

2. Niech $\lim_{\xi \rightarrow +\infty} f(\xi) = \pm\infty$. Połóżmy na ε_2 wartość skończoną, podczas gdy $\varepsilon_1 \rightarrow +\infty$. Wówczas $f(\varepsilon_1) \rightarrow \pm\infty$ i, jak widać z równania (6), dla każdego $0 < \delta < 1$ jest $f(\varepsilon) = \pm\infty$. Związek ten nie zachodzi dla żadnego skończonego $\xi \geq 1$, gdyż dla tych wartości $f(\xi)$ jest określona i ciągła, więc może zachodzić tylko dla $\varepsilon = +\infty$. Jest to w sprzeczności z pierwszą częścią postulatu III.

Udowodniliśmy więc twierdzenie następujące: jeśli zmienne ε , ε_1 i ε_2 są związane zależnością $\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta)$, spełniającą postulatory I i III, to nie można znaleźć takiej funkcji $f(\xi)$, która by dla tych zmiennych czyniła zadość równaniu (6). Innymi słowy: wzór na stałą dielektryczną mieszaniny idealnej (i niemal-idealnej) nie może posiadać charakteru addytywnego, wyrażonego równaniem (6).

Twierdzenie to stosuje się w całej rozciągłości dla $\varepsilon_1 \geq 1$ i $\varepsilon_2 \geq 1$, oraz $0 < \delta < 1$. Można przypuszczać, że gdy ograniczymy przedział zmienności ε_1 i ε_2 , to wzór o postaci (6) zda sprawę w przybliżeniu, i dla niewiele różniących się od siebie ε_1 i ε_2 , z wyników doświadczenia. Niema jednak celu, ani dostatecznej podstawy wzorom przybliżonym nadawać postać addytywną. Następnie ograniczanie zakresu zmienności ε_1 i ε_2 (szczególnie ε_1 !) zmniejsza bardzo praktyczną użyteczność wzoru. Nie można stosować go np. do roztworów koloidalnych metali, do emulsyj, których stałe dielektryczne obu składników znacznie się różnią od siebie, tembardziej do emulsyj rtęci i t. p. Natomiast często w doświadczeniu występują małe koncentracje fazy rozproszonej. Z tego względu rozważania następnego paragrafu ograniczymy do $\delta \ll 1$, nie zmniejszając zakresu zmienności ε_1 i ε_2 .



Rys. 1.

§ 3.

Dla bliższego scharakteryzowania postaci wzoru (9) na stałą dielektryczną mieszaniny idealnej

$$\varepsilon = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta),$$

oprzemy się nie tylko na postulatach I, II i III, lecz powołamy się jeszcze na pewien wynik badań nad stałą dielektryczną emulsyj¹⁾. Mianowicie

¹⁾ A. Piekara, Bull. de l'Ac. Polonaise des Sciences, Série A, p. 201 i 223, 1928; Spr. Pr. P. T. F III, 313 i 337, 1928; Koll.-ZS. 49, 97, 1929; Journ. de Phys 10, 360, 1929.

dla emulsyj mieszaniny alkoholu i wody w oleju, oraz rtęci w oleju zależność ε od δ okazuje się bardzo zbliżoną do linjowej (dla $\delta \leq 0,002$), natomiast dla emulsyj rtęci w wazelinie zależność ta — w granicach błędu doświadczalnego — jest dokładnie linjową (nawet dla $\delta \leq 0,034$). Zależność tę przedstawia rys. 1. Na osi rzędnych odłożone są nie ε , lecz $\varepsilon - \varepsilon_2$, oznaczone przez $\Delta\varepsilon$. Błąd doświadczalny zawarty jest w kółku, otaczającym każdy punkt pomiaru (T jest to część krzywej teoretycznej, wykreślonej na podstawie wzoru Lorenza-Lorentza). Odstępstwa od linjowej zależności dla emulsyj ciekłych autor przypisuje pewnym procesom wtórnym, które zdają się polegać na wpływie kierującym ładunku elektrycznego ziaren emulsji na dipole otaczającej cieczy. Procesy te w emulsjach wazelinowych nie mają miejsca. Wobec tego mamy prawo sądzić, że dla mieszanin idealnych, o bardzo małym stężeniu objętościowym fazy zamkniętej ($\delta \ll 1$), $\varepsilon - \varepsilon_2$ jest funkcją linjową δ , więc

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + g\delta, \quad (13)$$

gdzie g nie zależy od δ ¹⁾. Zgodnie z (9) g jest funkcją tylko ε_1 i ε_2 . Oznaczmy $\frac{g(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}{\varepsilon_2} = \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$, wtedy

$$\varepsilon = \varepsilon_2 [1 + \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \cdot \delta]. \quad (14)$$

Teraz do wzoru (14) zastosujmy postulaty I, II i III. Przedewszystkiem zauważmy, że skoro dla $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ i dowolnego δ ma być $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$, to musi być $\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_1) = 0$, a więc wzorowi (14) nadać możemy nową postać

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right]. \quad (15)$$

Na mocy postulatu I $\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ jest funkcją określoną i ciągłą obu zmiennych dla $\varepsilon_1 \geq 1$ i $\varepsilon_2 \geq 1$. Dla żadnej pary ε_1 i ε_2 nie może być $\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = 0$. Zatem ψ jest wszędzie jednego znaku. Ponieważ dla $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ε musi być funkcją rosnącą δ , a dla $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ malejącą, przeto dla wszystkich $\varepsilon_1 \geq 1$ i $\varepsilon_2 \geq 1$ jest

$$\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > 0. \quad (16)$$

Z nierówności: $\varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_1$ lub $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ dochodzimy w obu wypadkach do nierówności

$$\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > \delta \varepsilon_2,$$

stąd

$$\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = +\infty.$$

Podobny związek

$$\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = +\infty$$

¹⁾ W emulsjach tych występowała wprawdzie zależność od wielkości ziaren, gdyż nie były one „nieskończenie małe“ w porównaniu z odległością płyt kondensatora, niemniej jednak przy stałej wielkości ziaren, linjowa zależność ε od δ została ustalona.

musi zachodzić na podstawie postulatu III a). Nawet więcej, musi być

$$\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = \frac{1}{a}, \quad (17)$$

gdzie $a > 0$ na podstawie postulatu I i jest liczbą stałą (niezależną od ε_2) na podstawie postulatu II.

W myśl postulatu I $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = \psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ jest funkcją rosnącą zmiennej ε_1 , więc $\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_1} > 0$. Wykażemy teraz, że ψ jest funkcją malejącą zmiennej ε_2 . Z postulatu II wynika, że ψ nie zmienia się, gdy ε_1 i ε_2 zwiększymy n razy. Czyli ψ pozostaje stałą wzdłuż każdej linii prostej o równaniu $l = \varepsilon_1 - x\varepsilon_2 = 0$. Zatem pochodna ψ wzdłuż tej linii $\frac{\partial \psi}{\partial l} = 0$. Z równości tej otrzymujemy

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_2} = -x \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_1},$$

stąd wynika, że $\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_2} < 0$, więc $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ jest funkcją malejącą zmiennej ε_2 .

Niech $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, wtedy $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$. Stąd wynika

$$\frac{1}{\delta} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right) < \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} < 0.$$

Jeśli ε_1 pozostaje skończone, zaś $\varepsilon_2 \rightarrow +\infty$, to z powyższego otrzymujemy się:

$$-\frac{1}{\delta^*} \leq \lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} < 0,$$

ponieważ $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi}$ jest funkcją malejącą ε_2 . Tutaj δ^* oznacza jakiegokolwiek stężenie objętościowe fazy zamkniętej, dla którego wzór (13) jeszcze się stosuje (oczywiście, że znak $=$ jest tu nieistotny). Ponieważ $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi}$ nie zależy od δ^* , przeto powyższa nierówność słuszna jest zawsze, niezależnie od wielkości δ^* . Zatem

$$\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = -\frac{1}{b}, \quad (18)$$

gdzie $b > \delta^*$ i nie może być ani równe 0, ani nieskończenie wielkie.

Streszczając to powiemy, że dla $\delta \ll 1$ wzór przybliżony na stałą dielektryczną mieszaniny idealnej posiada postać (15), w której $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ oznacza funkcję stałych dielektrycznych ε_1 i ε_2 faz zamkniętej i zamykającej, posiadającą dla wszystkich $\varepsilon_1 \geq 1$ i $\varepsilon_2 \geq 1$ następujące własności:

1. Jest stale $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) > 0$,

2. $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ jest funkcją rosnącą zmiennej ε_1 i malejącą ε_2 ,

3. $\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = \frac{1}{a}$, gdzie $a > 0$ jest liczbą stałą [czyli $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ dąży do $+\infty$ wraz z pierwszą potęgą ε_1],
4. $\lim_{\varepsilon_2 \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = -\frac{1}{b}$, gdzie $b > \delta^*$ jest liczbą stałą [czyli $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ dąży do $+\infty$ wraz z pierwszą potęgą ε_2].
5. $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ powiększa się n razy, gdy n razy powiększyć ε_1 i ε_2 ,
czyli

$$\Psi(n\varepsilon_1, n\varepsilon_2) = n\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2). \quad (19)$$

Wszystkie te warunki spełnia np. funkcja $a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2$. W tym wypadku wzór (15) na stałą dielektryczną przybrałby nader prostą postać:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2} \delta \right]. \quad (15')$$

Nie jest to oczywiście postać jedynie możliwa, lecz wystarczająca na to, aby dla $\delta \ll 1$ i wszystkich dowolnie dobranych ε_1 i ε_2 spełnić wszystkie warunki, narzucone jej przez postulaty I, II i III. Być może, że funkcja Ψ ma więcej skomplikowaną postać, aniżeli $a\varepsilon_1 + b\varepsilon_2$, lecz być może, że i ta funkcja z odpowiednio dobranymi współczynnikami wystarczyłaby do zdania sprawy z przebiegu doświadczenia. Wyznaczenie współczynników a i b (czy wogóle postaci funkcji Ψ) byłoby z jednej strony zadaniem ścisłej teorii matematycznej¹⁾, co jest rzeczą niezwykle trudną i skomplikowaną, z drugiej zaś strony — zadaniem doświadczenia nad mieszaninami idealnymi, a więc w pierwszym rzędzie pozbawionymi procesów wtórnych.

¹⁾ Dla mieszanin niejednorodnych, w których kuleczki są ułożone prawidłowo, mianowicie w węzłach sieci kubicznej, wyprowadził J. W. Rayleigh (Phil. Mag. 34, p. 481, 1892), opierając się na teorii potencjału, następujący wzór

$$\varepsilon = 1 + \frac{3\delta(\varepsilon_1 - 1)}{\varepsilon_1 + 2 - \delta(\varepsilon_1 - 1) - 1,65 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + \frac{4}{3}} \delta^{\frac{10}{3}} (\varepsilon_1 - 1)}$$

(Stała dielektryczna otaczającego ośrodka = 1). Dość dobrą zgodność tego wzoru z doświadczeniem znalazł W. John (Ann. d. Phys. 55, p. 299, 1918). Aby wzór Rayleigha napisać dla stałej dielektrycznej ε_2 , należy ε_2 uważać za jednostkę stałej dielektrycznej, a więc zamiast ε i ε_1 położyć $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2}$ i $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$. Otrzymamy

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\delta}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - 1,65 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \frac{4}{3}\varepsilon_2} \delta^{\frac{10}{3}} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right].$$

Jeśli ograniczymy się do mieszanin o bardzo małym δ w porównaniu z 1, to będziemy mogli we wzorze tym wobec wyrazu $\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$ zaniedbać dalsze wyrazy. Otrzymamy tedy wzór

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\frac{1}{3}\varepsilon_1 + \frac{2}{3}\varepsilon_2} \delta \right],$$

który ma nie tylko postać wzoru (15), lecz nawet (15') ze stałymi: $a = 1/3$ i $b = 2/3$.

Ważną okolicznością jest to, że we wzorze (15) wartość $\lim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)}$ (równa $\frac{1}{a}$) jest liczbą stałą, niezależną od ε_2 . Wobec tego dla $\varepsilon_1 = +\infty$ wzór (15) przybierze postać

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{1}{a} \delta \right) \quad (20)$$

lub

$$\Delta \varepsilon = \frac{\varepsilon_2}{a} \delta, \quad (21)$$

gdzie $\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_2$ oznacza różnicę stałych dielektrycznych mieszaniny i czystego ośrodka. Wzór (21) wyraża, że $\Delta \varepsilon$ jest wielkością proporcjonalną do stałej dielektrycznej fazy rozpraszającej. Stałą a wyznaczyć można doświadczalnie dla mieszanin idealnych, a więc najlepiej dla emulsyj w ośrodkach stałych o małej stałej dielektrycznej (dla uniknięcia procesów wtórnych). Wzór (21), z wyznaczoną w ten sposób stałą a , można stosować do mieszanin, które nie są wolne od procesów wtórnych, np. do zawiesin, lub roztworów koloidalnych metali w cieczach dipolowych, nawet o dużej stałej dielektrycznej ε_2 . Obliczona stąd wartość $\Delta \varepsilon$ (oznaczymy ją przez $\Delta \varepsilon_m$) jest tą wartością, jakąbyśmy otrzymali, gdyby nie było procesów wtórnych. Natomiast wartość $\Delta \varepsilon_e$, otrzymana na drodze eksperymentalnej dla tej mieszaniny, jest naogół inna, niż $\Delta \varepsilon_m$. Różnica ich

$$\Delta \varepsilon_m - \Delta \varepsilon_e = \Delta \varepsilon_w \quad (22)$$

jest tą zmianą stałej dielektrycznej, jaka pochodzi od procesów wtórnych. Jest to zazwyczaj zmniejszenie się stałej dielektrycznej pod wpływem ładunku elektrycznego ziaren, które skierowują ku sobie i unieruchamiają dipole otaczającej cieczy („efekt dipolowy“). Zresztą mogą być to inne procesy natury elektrycznej, lub innej.

Doświadczenia, jakie przeprowadziłem nad stałą dielektryczną emulsyj rtęci w wazelinie, pozwalają wyznaczyć wartość współczynnika a . Emulsje te bowiem spełniają następujące warunki:

1. fazę zamykającą stanowi wazelina, ośrodek niedipolowy, zresztą niemal stały,
2. wartości δ były bardzo małe w porównaniu z 1,
3. ziarenka tych emulsyj są kulkami, których średnica jest przeciętnie około 1000 razy mniejsza, niż odległość płyt kondensatora.

Oto są liczby, otrzymane dla emulsji o najdrobniejszych ziarnach:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= 2,25, \\ \delta &= 0,00976, \\ \Delta \varepsilon &= 0,087. \end{aligned}$$

Stąd $\frac{1}{a} = 3,96$, lub okrągło

$$\frac{1}{a} = 4.$$

Zatem wzór (21) przechodzi w następujący

$$\Delta \varepsilon = 4 \varepsilon_2 \delta. \quad (23)$$

Wzór ten można stosować do mieszanin niejednorodnych o dowolnie wielkiej stałej dielektrycznej ε_2 ośrodka rozpraszającego. Otrzymuje się wtedy $\Delta \varepsilon_m$, a z wartości doświadczalnej $\Delta \varepsilon_e$ i równania (22) można obliczyć zmianę stałej dielektrycznej $\Delta \varepsilon_w$, która zachodzi pod wpływem samych procesów wtórnych. Tego rodzaju postępowanie zastosowałem do emulsyj rtęci w oleju parafinowym (l. c.) i stwierdziłem obecność procesów wtórnych (prawdopodobnie efektu dipolowego) oraz oceniłem ich wielkość ($\Delta \varepsilon_w$ rzędu 10^{-3})¹⁾.

§ 4.

W celu otrzymania pewnego związku z regułą logarytmiczną (5) *Lichteneckera*, zlogarytmujemy wzór (15). Otrzymamy

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + \ln \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right],$$

lub w przybliżeniu, ze względu na $\delta \ll 1$,

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta. \quad (24)$$

Wzór ten podobny jest postacią do wzoru *Lichteneckera*, napisanego w następujący sposób

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + (\ln \varepsilon_1 - \ln \varepsilon_2) \delta.$$

Postawmy teraz warunek, aby wzór (24) spełniał (tak, jak reguła logarytmiczna) równanie

$$f(\varepsilon) = f(\varepsilon_2) + [f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2)] \delta, \quad (6a)$$

wyrażające własność addytywności. Niech ε_1 i ε_2 posiadają wartości stałe. Z (24) mamy

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} = \varepsilon \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)};$$

natomiast z (6a) wynika

¹⁾ Do obliczania $\Delta \varepsilon_m$ nie stosowałem jednak wzoru (23), gdyż praca cytowana była daleko wcześniejsza od niniejszej. Wielkość tę obliczyłem na podstawie odstępstw od wzoru *Lorenza-Lorentza*, skorzystawszy z tego, że stałe dielektryczne oleju i wazeliny nie wiele się różnią od 2.

$$\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \delta} = \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} = \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \varepsilon \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} = f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2)$$

Stąd:

$$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2)}{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\psi}}$$

a po scałkowaniu

$$f(\varepsilon) = \alpha \ln \varepsilon + \beta$$

gdzie α i β są stałymi. Taką samą postać muszą posiadać funkcje $f(\varepsilon_1)$ i $f(\varepsilon_2)$; zatem równanie (6a) przybiera postać wzoru

$$\ln \varepsilon = \ln \varepsilon_2 + (\ln \varepsilon_1 - \ln \varepsilon_2) \delta,$$

czyli reguły logarytmicznej *Lichteneckera*. Widzimy więc, że jeśli wzór (24) ma spełniać warunek addytywności, to przechodzi w regułę logarytmiczną (5). Reguła ta, nie spełniając pierwszej części postulatów III, nie stosuje się naogół do mieszanin idealnych (natomiast dość dobrze stosuje się do jednorodnych mieszanin o rozproszeniu molekularnym dwóch cieczy)¹⁾. Jeśli zastosujemy te same rozważania do wzoru (15) nieuproszczonego i postawimy warunek, aby spełniał równanie addytywności, to dojdziemy w podobny sposób do wzoru (2) *Silbersteina*, który tak dla mieszanin idealnych, jak jednorodnych, daje wielkie odstępstwa od dcświadczenia²⁾.

Wyniki.

1. Zostały ustalone 2 postulaty (I i III), które wraz z postulatem *Wienera* (II) muszą być spełnione przez wzór na stałą dielektryczną mieszaniny idealnej (p. str. 255).

2. Na podstawie powyższych 3 postulatów autor wykazał, że wzór na stałą dielektryczną mieszaniny idealnej nie może posiadać charakteru addytywnego [wyrażonego równaniem (6)].

3. Opierając się w dalszym ciągu na tych postulatach, oraz na fakcie linijowej zależności ε od δ (ustalonej dawniej przez autora na drodze doświadczałnej dla $\delta \ll 1$), został wyprowadzony następujący wzór na stałą dielektryczną mieszaniny idealnej

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \delta \right],$$

gdzie $\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ posiada własności wyszczególnione na str. 261 i 262. Jest on słuszny tylko dla bardzo małych δ w porównaniu z 1, lecz stosuje się dla dowolnie różniących się od siebie ε_1 i ε_2 .

1) K. *Lichtenecker*, Phys. ZS. 26, 297, 1925; 27, 115 i 833, 1926.

2) M. *Grützmacher*, ZS. f. Phys. 28, 342, 1924.

4. Po przekształceniu tego wzoru i dodaniu warunku addytywności (6) (skutkiem czego przestaje on być słusznym dla mieszanin niejednorodnych), otrzymuje się regułę logarymiczną *Lichteneckera*.

5. Dla mieszaniny idealnej, której faza zamknięta ma stałą dielektryczną nieskończenie wielką, wzór powyższy przechodzi w następujący:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_2}{a} \delta.$$

Jak wynika z dawniejszych doświadczeń autora, $\frac{1}{a} =$ około 4.

6. Wzór

$$\Delta \varepsilon = 4 \varepsilon_2 \delta$$

stosuje się dla ośrodków o dowolnie wielkiej stałej dielektrycznej ε_2 i wskutek tego dostarcza nam metody [w połączeniu z równaniem (22)] badania wpływu procesów wtórnych, jakie mogą mieć miejsce w mieszaninach niejednorodnych.

Rydzyzna, Gimnazjum im. Sulzkowskich.

Rękopis otrzymany d. 30 lipca 1929.

A. Piekara.

Stała dielektryczna roztworów koloidalnych złota i rtęci.

Die Dielektrizitätskonstante der Gold- und Quecksilbersole.

Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung.

Die Dielektrizitätskonstante (DK) des Au-hydrosols wurde durch R. Keller¹⁾ mit Hilfe der II. Drudeschen Methode untersucht. Für die DK eines „dunkelroten, sehr konzentrierten“ Goldlösung bekam er den Wert $60,0 \pm 1$, für die DK eines anderen „hellroten, schwächer konzentrierten“ Goldlösung — den Wert 72. Ähnliche Resultate für die DK des V_2O_5 -hydrosols (frisch hergestellt) erhielten R. F ü r t h und O. B l ü h²⁾. Dieser kleine Wert für die DK kolloider Lösungen im Verhältnis zu der des Wassers erklärt sich durch die Annahme, dass die geladenen Kolloidpartikeln einen richtenden Einfluss auf die umgebenden Flüssigkeitsdipole ausüben und auf solche Weise die DK der Lösung vermindern („Dipoleffekt“).

In meinen Untersuchungen über die DK der Quecksilber/Ölemulsionen³⁾ habe ich eine Verminderung, doch eine sehr kleine, erhalten, was nach meiner Ansicht eine ähnliche Erscheinung zu dem in Kolloidlösungen auftretenden Dipoleffekt ist. Die gemessene Veränderung $\Delta \epsilon$ der DK ist

$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon_m - \Delta \epsilon_d, \quad (1)$$

wo $\Delta \epsilon_m$ den reinen „Mischungseffekt“⁴⁾ und $\Delta \epsilon_d$ den Dipoleffekt bedeuten. Aus einer von dem Verfasser hergeleiteten Formel für die DK sog. „idealer“ Mischungen⁵⁾ folgt, dass

$$\Delta \epsilon_m = 4 \epsilon_2 \delta, \quad (2)$$

¹⁾ Koll.-ZS. 29, 193, 1921.

²⁾ Koll.-ZS. 34, 259, 1924.

³⁾ Koll.-ZS. 49, 97, 1929.

⁴⁾ D. h. die Veränderung der DK, welche durch das Vermischen von zwei Medien ohne sekundären Erscheinungen entsteht (vergl. § 3 der oben zitierten Arbeit).

⁵⁾ S. „Über den allgemeinen Charakter und die Gestalt der Formel für die DK unhomogener Mischungen“, Spr. i Pr. P. T. F. IV, 251, 1929.

wo ϵ_2 die DK des reinen Dispersionsmittels bedeutet. Durch δ ist die Volumenkonzentration der dispersen Phase bezeichnet. Es erwies sich, dass für die Ölemulsionen der Dipoleffekt $\Delta\epsilon_d$ sehr klein ist, nämlich der Größenordnung nach 10^{-3} . Dagegen für *Au*-Hydrosol ist er (nach Keller) beträchtlich grösser, nämlich der Größenordnung nach 10.

In vorliegender Arbeit untersuchte ich mit Hilfe einer sehr empfindlichen Resonanzmethode eine Reihe von Gold- und Quecksilbersolen und ich bin zu den Ergebnissen gelangt, die mit den oben angeführten nicht im Einklang stehen: die DK der von mir untersuchten *Au*-Hydrosole ist von der des reinen Dispersionsmittels weniger als um 0,1 verschieden.

§ 2. Die Methode der Messungen.

Die Methode der Messungen ist in einer von meinen vorigen Arbeiten ¹⁾ ausführlich beschrieben. Der Messkondensator ist durch die Fig. 1 wiedergegeben. Im Gefäss *A* befindet sich die untersuchte Kolloidlösung und im Gefäss *B* das reine Dispersionsmedium. Indem hier die Flüssigkeit durch die Kolloidlösung vertauscht wurde, konnte man $\Delta\epsilon$ messen. *W* ist eine Wasserhülle, die den Messkondensator vor Temperaturveränderungen schützt.

§ 3. Herstellung kolloider Lösungen.

a) Kolloides Gold.

Die *Au*-Hydrosole wurden durch Zerstäubung in elektrischen Lichtbogen hergestellt (Bredig). Der Lichtbogen wurde innerhalb des Wassers zwischen zwei chemisch reinen goldenen Drähten erzeugt. Zur Herstellung aller Hydrosole wurde dreimal destilliertes Wasser benutzt. Das Wasser, wie auch Kolloidlösungen, wurden in Kolben aus Pyrex aufbewahrt. Die in diesem Wasser hergestellten Goldhydrosole wurden blau und ziemlich ungleichartig. Sie flocken nach einigen Tagen. Sehr stabile und feinteilige Hydrosole erhält man bei Benutzung der 0,0003%-igen Lösung von *NaCl* im reinsten (3 mal destillierten) Wasser. Frisch hergestellt, waren sie violett, nach einigen Stunden rot. Sofort hochrote Lösungen entstehen in 0,0005%-iger *NaCl*-Lösung. Die Leitfähigkeit dieser Hydrosole verringerte zwar die Genauigkeit der Messungen, aber dank der guten Verstärkung im Resonanzkreis waren sie doch möglich.

b) Kolloides Quecksilber.

Zur Herstellung kolloides Quecksilbers wurde eine von Nordlund ²⁾ stammende und vom Verfasser modifizierte thermische Methode ange-

¹⁾ Bull. de l'Acad. Pol. des Sc., Série A, p. 201, 1928; Spr. i Pr. P. T. F. III, 313, 1928.

²⁾ Koll.-ZS. 26, 128, 1920.

wandt. Fig. 2 gibt den entsprechenden Apparat wieder. Die Bestandteile *A* und *B* sind aus Pyrex gefertigt. In *A* erhitzt man mit Hilfe des elektrischen Ofens das Quecksilber bis zum Sieden. Im *B* befindet sich die reine Dispersionsflüssigkeit. *C* ist eine grosse, bauchige Flasche, aus der man die Luft entfernt. Indem man den Hahn umdreht, strömt der überhitzte Quecksilberdampf in das Innere der Flüssigkeit und bildet auf solche Weise die Kolloidlösung.

Es wurden Kolloidlösungen im 3 mal destillierten mit Eis gekühlten Wasser, Paraffinöl und im mit Eis und Steinsalz gekühlten Glycerin hergestellt. Sie waren undurchsichtig und grau. In Glycerinlösungen waren die Brownschen Bewegungen wegen ihrer grossen Zähigkeit unwahrnehmbar; sie zeigen sich, wenn man das Präparat mit Wasser, oder Alkohol verdünnt. Die Glycerinlösungen enthalten auch die mikroskopischen Teilchen ($0,2 \mu - 2 \mu$) und deshalb werden sie weiterhin Emulsionen genannt. Sie sind sehr konzentriert (s. u.) und stabil.

§ 4. Ergebnisse.

a) Kolloides Gold.

Die Messergebnisse für Goldhydrosole gibt folgende Tabelle wieder. Der reine „Mischungseffekt“ $\Delta \epsilon_m$ ist, wegen sehr kleiner Konzentration der Goldlösungen, belanglos [s. Formel (2)] und deshalb $\Delta \epsilon = -\Delta \epsilon_a$.

<i>Au</i> -hydrosol Nr.	Dispersionsmittel	Farbe	Gewichtskonzentration	$\Delta \epsilon$
1	3 mal destilliertes Wasser	blau	0,002 %	$-0,05 \pm 0,05$
2	0,0005 %-ge <i>NaCl</i> -Lösung	rot	ca. 0,005 %	$-0,03 \pm 0,05$
3 (frisches)	0,0003 %-ge <i>NaCl</i> -Lösung	violett	0,0044 %	$-0,09 \pm 0,03$
4 (nach 17 Tag.)	0,0003 %-ge <i>NaCl</i> -Lösung	rot	0,0044 %	$-0,09 \pm 0,03$

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist insgesamt $\Delta \epsilon < 0$ (in zwei ersten Fällen ist der Dipoleffekt nicht mit Sicherheit festgestellt). Die DK des kolloiden Goldes ist zwar kleiner als die des reinen Dispersionsmittels, aber die Verminderung ist sehr klein, nämlich der Grössenordnung nach 10^{-4} . Das deckt sich nicht mit den Kellerschen Ergebnissen und deshalb führe ich hier die wichtigsten Differenzen zwischen den Kellerschen und meinen Versuchen an:

1. Die Goldhydrosole, durch Keller verwendet, wurden bei Verwendung der „Keimmethode“ von Zsigmondy hergestellt. Sie enthalten also gewisse Menge von Elektrolyten. Um die Bedingungen meiner Versuche mehr ähnlich zu den Kellerschen zu machen, wandte ich als Dispersionsmittel *NaCl*-Lösung, aber in so schwacher Konzentration, dass die Resonanzmethode noch anwendbar sein würde.

2. Die Kellerschen Messungen wurden mit Hilfe der II Drudeschen Methode durchgeführt (kurze Wellen), meine dagegen — mit Hilfe einer Resonanzmethode bei Wellenlänge ca. 250^om. Ich glaube aber nicht, dass in diesem Wellenlängegebiet so grosse Differenzen der DK auftreten können.

3. Es ist schwierig aus den Kellerschen Messungen auf den genauen Wert von $\Delta\epsilon$ hinzuweisen, weil es unbekannt ist, wie grossen Wert für die DK des Dispersionsmittels dieselbe Methode liefern würde.

b) Kolloides Quecksilber.

Für das *Hg*-hydrosol von der Konzentration 0,07% (Volumenkonzentration $\delta = 0,00049$) wurde $\Delta\epsilon_m$ aus Formel (2) als

$$\Delta\epsilon_m = 0,016$$

berechnet. Dagegen betrug der gemessene Wert

$$\Delta\epsilon = 0,01 \pm 0,01,$$

also er enthält sich in den Messfehlergrenzen. Daraus ergibt sich, dass der Dipoleffekt, wenn er existiert, kleiner ist als 0,016. Dieser kleine Wert erklärt sich dadurch, dass, obgleich die Konzentration dieser Lösung grösser ist, als die des kolloiden Goldes, dennoch der Dispersionsgrad hier kleiner ist.

Die Ergebnisse für die *Hg*/Glyzerinemulsionen, deren Konzentration bedeutend grösser war, als in *Hg*-hydrosol, gibt folgende Tabelle wieder.

Emulsion Nr	Temperatur der Messung t ^o	Die DK der Glyzerin ¹⁾ ϵ_t	Gewichtskonzentration der Emulsion	Volumenkonzentration δ	$\Delta\epsilon_m = \frac{\Delta\epsilon_t}{\delta}$	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon_d = \Delta\epsilon_m - \Delta\epsilon$
1	19,6	45,83	0,455 %	0,000427	0,078	0,063 ± 0,017	unnachweisbar
2	18,9	46,00	3,55 %	0,00340	0,63	0,50 ± 0,05	0,13 ± 0,05

Es ist ersichtlich, dass die Verminderung der DK, welche wir als „Dipoleffekt“ bezeichnet haben, in solcher Zerteilungen deutlicher hervortritt, wo entweder der Dispersionsgrad höher (*Au*-hydrosole mit Spuren von

¹⁾ S Anm. I, S. 276

NaCl), oder die Konzentration grösser ist (*Hg*/Glyzerinemulsion Nr. 2). Diese Verminderung ist nicht so gross, wie bei anderen Autoren (s. § 1); im allgemeinen ist sie der Grössenordnung nach 10^{-1} .

Eingegangen am 3. September 1929.

§ 1. Wstęp.

Stałą dielektryczną złota koloidalnego mierzył R. Keller¹⁾ metodą II Dru de go. Podał on pomiarom 2 roztwory: dla jednego z nich „ciemnoczerwonego, o dużej koncentracji“ otrzymał na stałą dielektryczną wartość $60,0 \pm 1$, dla drugiego „jasnoczerwonego, o mniejszej koncentracji“ — wartość 72. Wartości te są znacznie mniejsze od stałej dielektrycznej wody: w pierwszym przypadku o około 20, w drugim o 9. Podobne wyniki dla świeżego hydrosolu V_2O_5 (również II metodą Dru de go) otrzymali R. F ü r t h i O. B l ü h²⁾. Okazało się, że zależność stałej dielektrycznej tego roztworu od koncentracji jest tego rodzaju, że w miarę wzrastania koncentracji spadek stałej dielektrycznej jest początkowo znaczny, potem coraz słabszy, wreszcie przy stężeniu $10/100$ stała dielektryczna wynosi około 75³⁾. Zjawisko to tłumaczy się działaniem ładunku elektrycznego ziaren koloidalnych na dipole otaczającej cieczy. Mianowicie, naładowane cząsteczki koloidalne skierowują ku sobie dipole z najbliższego otoczenia, skutkiem czego dipole te są mniej, lub więcej unieruchomione, a nie mogą ustawiać się w takt zmian zewnętrznego pola elektrycznego, powodują zmniejszenie stałej dielektrycznej („efekt dipolowy“).

Z drugiej strony Errera⁴⁾, badając stałą dielektryczną różnych roztworów koloidalnych ulepszoną metodą Nernsta, znalazł, że stała dielektryczna większości zbadanych przez niego roztworów (z wyjątkiem hydrosolu V_2O_5) nie różni się od stałej dielektrycznej czystego ośrodka dyspersyjnego.

W doświadczeniach moich nad stałą dielektryczną emulsyj rtęci w oleju⁵⁾ otrzymałem pewne zmniejszenie się stałej dielektrycznej, które, sądzę, jest zjawiskiem analogicznym do efektu dipolowego w roztworach koloi-

¹⁾ Koll.-ZS. 29, 193, 1921.

²⁾ Koll.-ZS. 34, 259, 1924.

³⁾ Inaczej dla starego hydrosolu V_2O_5 : stała dielektryczna takiego roztworu jest znacznie większa od 81. Fakt ten tłumaczy się tworzeniem się przecików V_2O_5 , które odgrywają rolę olbrzymich dipoli.

⁴⁾ Journ. de Phys. et le Rad. 3, 401, 1922.

⁵⁾ Koll.-ZS. 49, 97, 1929.

dalnych. Stała dielektryczna oleju zwiększa się pod wpływem wprowadzenia ziarenek rtęci o $\Delta \epsilon_m$ (wynik zmieszania 2 faz, z których jedna, wprowadzona do drugiej, ma stałą dielektryczną większą, niż ta ostatnia), jednocześnie zaś zmniejsza się o $\Delta \epsilon_d$ (efekt dipolowy). Różnica tych dwu wielkości

$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon_m - \Delta \epsilon_d \quad (1)$$

jest tą zmianą stałej dielektrycznej, jaką uzyskujemy z pomiaru. Wielkość $\Delta \epsilon_m$ oblicza się według wzoru

$$\Delta \epsilon_m = 4 \epsilon_2 \delta^3, \quad (2)$$

gdzie ϵ_2 jest to stała dielektryczna fazy zamykającej, δ stężenie objętościowe fazy zamkniętej, t. zn. stosunek łącznej objętości wszystkich ziarenek do objętości całej mieszaniny. Stąd i z równania (1) oblicza się $\Delta \epsilon_d$. Dla emulsyj rtęci w oleju okazało się, że efekt dipolowy $\Delta \epsilon_d$ jest rzędu wielkości 10^{-3} , natomiast dla hydrosolu złota jest on, według K e l l e r a, rzędu 10.

Występowanie tak wielkiego efektu dipolowego w wodnych roztworach koloidalnych, można było położyć na karb silnie dipolowego charakteru wody. W innych cieczach należało spodziewać się mniejszych zmian stałej dielektrycznej. Dla przeprowadzenia tych pomiarów opracowałem czułą metodę rezonansową. Zanim jednak przystąpiłem do zbadania organosolów niektórych metali, zbadalem cały szereg hydrosolów złota i otrzymałem wyniki, nie pokrywające się z wyżej przytoczonymi: stała dielektryczna tych hydrosolów różniła się od stałej dielektrycznej czystego ośrodka dyspersyjnego naogół mniej niż o 0,1.

§ 2. M e t o d a p o m i a r ó w.

Opis metody rezonansowej, stosowanej przeze mnie, znajduje się w jednej z prac poprzednich²⁾. Zmiany, jakie teraz zostały wprowadzone, dotyczą kondensatorów obrotowego i mierniczego.

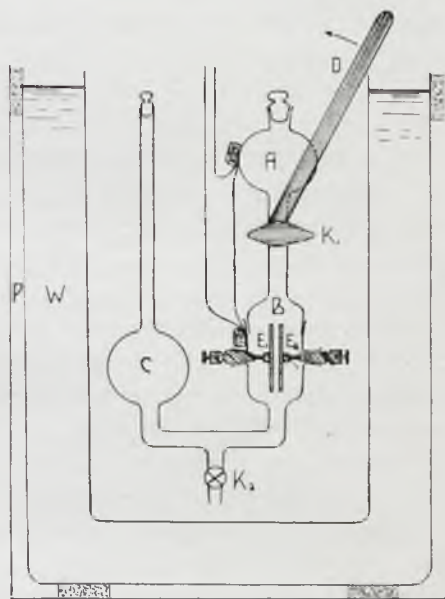
Zastosowałem kondensator obrotowy firmy Spindler i Hoyer, o pojemności, mierzącej się od 100 do 325 $\mu\mu F$. Osł tego kondensatora została przedłużona dla umocowania na niej zwierciadółka. Odczytywania dokonywane były przy pomocy lunety i skali o promieniu 1,5 m i długości 3 m. Kondensator obracany był przy pomocy kołowrotka z odległości około 1,5 m od aparatury. Dokładność odczytań wynosiła 0,5 mm, czyli około 0,01 j. e. s. (1 cm na skali tego kondensatora odpowiadał 0,27 j. e. s.). W dal-

¹⁾ Jest to szczególny przypadek wzoru, jaki wyprowadziłem na stałą dielektryczną mieszanin t. zw. „idealnych“ („O charakterze ogólnym i postaci wzoru na stałą dielektryczną mieszanin niejednorodnych“, Spr. i Pr. P. T. F. IV, 251, 1929).

²⁾ Bull. de l'Acad. Pol. des Sciences, Série A, 201, 1928; Spr. i Pr. P. T. F. III, 313. 1928.

szym ciągu wszystkie wielkości pojemności podawane będą nie w j. e. s., lecz w cm na skali kondensatora obrotowego. Do mierzenia pojemności większych, aniżeli na to pozwalała długość skali, służy nonjusz, znajdujący się na tarczy kondensatora obrotowego. Do mierzenia bardzo małych zmian pojemności, został zastosowany inny, bardzo mały kondensator obrotowy, którego zwierciadelko znajdowało się tuż nad zwierciadelkiem kondensatora poprzedniego. Odczytywania dokonywane były przy pomocy tej samej skali i lunety. Kondensator ten został wycechowany przy pomocy kondensatora Spindlera i Hoyera.

Kondensator mierniczy przedstawia rys. 1. Służy on do mierzenia różnicy pomiędzy stałą dielektryczną roztworu koloidalnego i czystego ośrodka dyspersyjnego. Roztwór koloidalny znajduje się w bańce szklanej *A*, ośrodek dyspersyjny — w szklanym naczyniu walcowatym *B*, w którym znajduje się kondensator. Naczynie to posiada dwa otwory, przez które przechodzą mosiężne dokładnie dośzlifowane pręciki z elektrodami *E*₁ i *E*₂. Elektrody i pręciki są pozlacane; do doświadczeń z emulsjami rtęci zostały poniklowane. Zmianę cieczy w tym kondensatorze uskutecznia się przez otwarcie kranu *K*₁, przy pomocy drewnianej dźwigni *D*. Wówczas ciecz z naczynia *A* przechodzi do kondensatora, wypierając zeń poprzednią ciecz do naczynia *C*. Przy takim sposobie przelewania cieczy się nieco mieszały i dlatego do wyznaczenia koncentracji używalem roztworu koloidalnego, odlanego po wykonaniu pomiaru z naczynia *B*. Sposób ten jednak ma tę zaletę, że usuwa możliwość zatrzymywania się pęcherzyków powietrza na powierzchni płytek kondensatora.



Rys. 1.

Ponieważ już pierwsze próby okazały, że różnica pomiędzy wartościami stałej dielektrycznej roztworu koloidalnego i ośrodka dyspersyjnego jest bardzo niewielka, przeto należało zapewnić kondensatorowi niezmiennosc temperatury, która, jak wiadomo, ma silny wpływ na stałą dielektryczną, szczególnie cieczy dipolowych. W tym celu cały przyrząd został otoczony grubym „płaszczem“ wodnym *W* i powietrznym *P*¹⁾. Do sprawdzenia, czy

¹⁾ Początkowo przyrząd był zanurzony w kąpeli olejnej, jednak okazało się to niepraktycznym.

obie badane cieczy doszły do jednakowych temperatur, służyło termoogniwo, którego jedno spojenie było przyklepione na zewnętrznej ścianie naczynia A, drugie na ścianie naczynia B. Od zewnątrz spojenia te zalepione były watą i cynfolją.

Pomiary zmian pojemności odbywają się na obu gałęziach krzywej rezonansu, w celu uniknięcia wpływu przewodnictwa cieczy¹⁾. Jeśli ΔC jest tą zmianą pojemności kondensatora mierniczego, gdy czysty ośrodek, znajdujący się w nim, zastąpimy roztworem koloidalnym, to zmiana stałej dielektrycznej

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta C}{C_0} \quad (3)$$

gdzie C_0 jest t. zw. pojemnością „użyteczną“²⁾ kondensatora mierniczego.

§ 3. Sporządzanie roztworów koloidalnych.

a) Roztwory koloidalne złota.

Ponieważ do pomiarów stałej dielektrycznej stosowałem czulą metodę rezonansową, należało przygotować roztwory koloidalne o możliwie małym przewodnictwie. Zastosowałem metodę rozpylania w łuku elektrycznym (Bredig) pomiędzy elektrodami z chemicznie czystego złota. Do wytwarzania wszystkich hydrosolów używałem wody 3 razy destylowanej (w pyrexowej kolbie ze szklaną chłodnicą). Woda i roztwory przechowywały się zupełnie dobrze w naczyniach pyrexowych (w szklanych nabierały przewodnictwa). Hydrosole złota tak przygotowane miały barwę błękitną, w ultramikroskopie wykazywały niejednorodność, żywe ruchy Browna i ładunek ujemny. Koagulują po paru dniach.

Trwalsze i o większym rozdrobnieniu roztwory koloidalne otrzymywałem, rozpylając złoto w 0,0003%-owym roztworze $NaCl$ w 3 razy destylowanej wodzie. Hydrosole te były ciemnofioletowe, po kilkunastu godzinach — ciemnoczerwone. Bardzo trwale, nie koagulują. Jeśli rozpylać złoto w 0,0005%-owym roztworze $NaCl$, powstają odrazu ciemnoczerwone roztwory. Przewodnictwo ich zmniejszało wprawdzie dokładność pomiarów, jednak, dzięki dobrej amplifikacji i dość długiej skali kondensatora obrotowego, pomiary były możliwe.

b) Roztwory koloidalne rtęci.

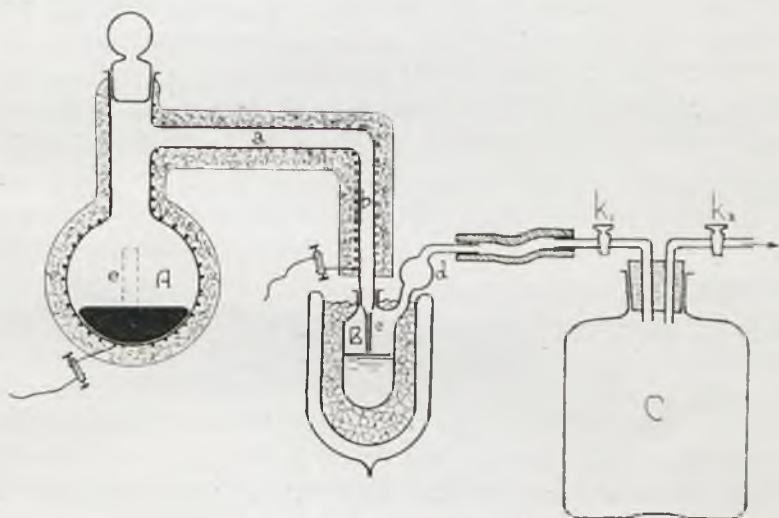
Metodę termiczną otrzymywania hydrosolów rtęci opracowali I. N o r d-

¹⁾ W wypadkach, kiedy krzywa rezonansu podczas pomiaru obniżała swoje położenie, należało, wyznaczając szybkość przesuwania się krzywej, wprowadzić poprawkę dla uniknięcia błędów.

²⁾ Bliżej o tem w § 2 artykułów, cytowanych w przyp. 2 na str. 272 i w § 4b) pracy niniejszej.

lund¹⁾ i A. Gutbier²⁾). Polegała ona na następującem: rtęć ogrzewa się do wrzenia w retorcie kwarcowej; para rtęci przechodzi do poziomej rury kwarcowej, długiej na 95 cm, ogrzewanej palnikami Teclu i tu się przegrzewa; wylot tej rury, zagięty i zwężony, zanurza się do wody, chłodzonej lodem. Strumień pary rtęci skrapla się w wodzie, tworząc roztwór koloidalny.

Metoda ta posiada tę niedogodność, że, wskutek wahań ciśnienia w retorcie, w rurce wylotowej podnosi się woda i, zetknąwszy się z gorącą ścianką rurki, powoduje wybuchowe wrzenie. Zmiany, jakie zastosowałem w aparacie niżej opisanym, usunęły tę wadę. Dzięki temu aparat można było wykonać z pyrexu.



Rys. 2.

Aparat ten w przekroju przedstawia rys. 2. Składa się on z kolby pyrexowej *A*, na której nawinięty jest piecyk elektryczny (druty nikielowe tego piecyka oznaczone są na rysunku kropkami). Para rtęci przegrzewa się w rurce odprowadzającej *ab* (o długości 25 cm), która kończy się zwężeniem *c*. Cała kolba destylacyjna obłożona jest grubą warstwą azbestu. *e* jest to okienko, służące do obserwacji. Wylot rurki odprowadzającej wchodzi do pyrexowego naczynka *B*, do którego jest szczelnie doszlifowany. W naczynku tem znajduje się ciecz dyspersyjna. Wylot rurki *c* nie zanurza się do cieczy, lecz znajduje się nad jej poziomem w odległości około 1 mm. Naczynko zanurzone jest w mieszaninie mrożącej. Boczna

¹⁾ Koll.-ZS. 26, 128, 1920.

²⁾ ZS. f. Anorg. u. Allg. Chemie, 158, 99, 1926.

jego rurka d połączona jest z naczyniem C o dużej pojemności, w którym rozrzedzone jest powietrze. Gdy rtęć zacznie wrzeć, wtedy zostaje otwarty na parę sekund kran k_1 , skutkiem czego silny strumień pary rtęci wchodzi w głąb cieczy dyspersyjnej, wytwarzając roztwór koloidalny. Czynność ta zostaje powtórzona kilkakrotnie.

Wytwarzałem w ten sposób roztwory koloidalne w wodzie 3 razy destylowanej, oleju parafinowym (chłodzone lodem) i glicerynie ¹⁾ (chłodzone mieszaniną lodu i soli). Wszystkie te roztwory były nieprzezroczyste, barwy ciemnoszarej. Pierwsze dwa wykazywały ruchy Brown'a, w trzecim — z powodu wielkiej lepkości gliceryny — ruchy Brown'a widocznymi nie były. Pojawiają się, gdy preparat rozcieńczyć wodą, lub alkoholem. Rozkład pierwszych dwu koloidów trwał kilka dni. Niezwykłą trwałość wykazały glicerynosole rtęci, w których opadanie ziaren trwa tygodniami. Można je było otrzymać w bardzo dużej koncentracji (p. niż. § 4), jednak zawierały one znaczną ilość ziaren widzialnych pod mikroskopem o średnicy w granicach $0,2\mu$ — 2μ . Z tego powodu nazywać je raczej należy emulsjami.

§ 4. Wyniki pomiarów.

a) Roztwory koloidalne złota.

Jak już zaznaczałem, mierzyłem różnicę $\Delta \epsilon$ pomiędzy stałą dielektryczną roztworu koloidalnego (ϵ) i stałą dielektryczną czystego ośrodka dyspersyjnego (ϵ_2 ²⁾)

$$\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_2.$$

Wielkość mierzona $\Delta \epsilon$ jest różnicą pomiędzy „czystym“ efektem $\Delta \epsilon_m$ — oczywiście zwiększeniem stałej dielektrycznej — jaki miałby miejsce, gdyby nie było procesów wtórnych i wielkością $\Delta \epsilon_d$, t. j. efektem dipolowym [wzór (1)]. Ponieważ zbadane przezemnie hydrosole złota miały stężenie (ciężarowe) nie większe, niż 0,005%, przeto zwiększenie stałej dielektrycznej $\Delta \epsilon_m$ [(wzór (2))] może być zupełnie zaniedbane. Zatem w tym przypadku wielkość mierzona daje nam bezpośrednio efekt dipolowy $\Delta \epsilon = -\Delta \epsilon_d$.

Poniżej podaję wyniki pomiarów dla kilku hydrosolów złota. Naogół otrzymuje się $\Delta \epsilon < 0$ (druga liczba, zaopatrzona znakami \pm , oznacza błąd pomiarowy). W dwu pierwszych wypadkach istnienia efektu dipolowego nie udało się z całą pewnością ustalić.

¹⁾ „Glycérine à 30° pure pour analyse“, Poulenc Frères, Paris.

²⁾ Oznaczenia takie, jak w pracach poprzednich.

Hydrosol złota Nr.	Ciecz dyspersyjna	Barwa	Stężenie ciężarowe	$\Delta\epsilon$
1	woda 3 razy destylowana	błękitna	0,002 %	$-0,05 \pm 0,05$
2	0,0005 %-owy roztw. <i>NaCl</i>	czerwona	ok. 0,005 %	$-0,03 \pm 0,05$
3 (świeży)	0,0003 %-owy roztw. <i>NaCl</i>	fioletowa	0,0044 %	$-0,09 \pm 0,03$
4 (po 17-tu dniach)	0,0003 %-owy roztw. <i>NaCl</i>	czerwona	0,0044 %	$-0,09 \pm 0,03$

Z tablicy tej widać, że stała dielektryczna roztworów koloidalnych złota jest bardzo nieznacznie mniejsza od stałej dielektrycznej czystego ośrodka dyspersyjnego. Wynik tych pomiarów nie zgadza się z wynikami pomiarów Kellera (l. c.), dlatego przytoczę ważniejsze różnice pomiędzy doświadczeniami Kellera, a mojemu:

1. Hydrosole złota, używane przez Kellera, sporządzane były metodą „zarodzi“ Zsigmondiego, zawierały więc elektrolit. Żeby warunki moich doświadczeń uczynić podobniejszymi, używałem roztworu *NaCl*, jednak o tak słabej koncentracji, aby móc wykonywać pomiary metodą rezonansową.

2. Pomiary Kellera wykonane były II metodą Druđego (fale bardzo krótkie)¹⁾, moje zaś metodą rezonansową przy długości fali około 250 m. Nie sądzę jednak, aby w tej dziedzinie długości fal mogły wystąpić tak znaczne różnice stałej dielektrycznej.

3. Trudno z pomiarów Kellera sądzić dokładniej o wielkości $\Delta\epsilon$, gdyż niewiadomo, jaką wartość dałaby ta sama metoda na stałą dielektryczną czystego ośrodka dyspersyjnego.

b) Rtęć koloidalna.

Pomiarom poddałem hydrosol rtęci o stężeniu 0,07 % (stężenie objętościowe $\delta = 0,00049$). Barwa ciemnoszara, nieprzezroczysty. Zwiększenie stałej dielektrycznej $\Delta\epsilon_m$ [wzór (2)] wynosi

$$\Delta\epsilon_m = 0,016.$$

Natomiast wartość zmierzona

$$\Delta\epsilon = 0,01 \pm 0,01$$

zawiera się w granicach błędu doświadczalnego. Zatem efekt dipolowy, jeśli istnieje, jest mniejszy od 0,016. Ta mała wartość pochodzi prawdopodobnie stąd, że, choć stężenie tego hydrosolu jest większe, jednak stopień rozproszenia jest mniejszy, niż w hydrosolach złota. Zaznaczyć należy, że przewodnictwo hydrosolów rtęci nie różni się dostrzegalnie od przewodnictwa czystej wody.

¹⁾ Jak sądzę z pracy R. F ü r t h a i O. B l ü h (l. c.), długość fali wynosiła 70 cm.

Dla przeprowadzenia pomiarów z emulsjami rtęci w glicerynie, poczyniłem pewne zmiany w kondensatorze mierniczym, oraz wyznaczyłem stałą dielektryczną gliceryny (w celu obliczenia $\Delta \epsilon_m$).

Elektrody kondensatora mierniczego zostały poniklowane. Dawna ich odległość, wynosząca 2,5 mm, została, dla łatwiejszego przepływu cieczy, zwiększona do 5 mm. Okazało się lepszem umieszczanie emulsji w naczyniu C zamiast w A (rys. 1) i wtłaczanie jej do naczynia B.

Oznaczmy pojemność pustego kondensatora mierniczego przez C_1 , a napełnionego cieczą o stałej dielektrycznej ϵ — przez C_2 . Wówczas układ równań

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0 + k \\ C_2 &= \epsilon C_0 + k \end{aligned} \quad (4)$$

określa nam pojemność „użyteczną“ C_0 kondensatora mierniczego i jego pojemność „nieużyteczną“ k (pochodzącą od uronionych linii pola, pojemności doprowadzeń i t. p.). Pomiaru dają: pojemność kondensatora pustego $C_1 = 13,37^1$), napełnionego alkoholem 99,5%-owym ($\epsilon = 25,8$)²⁾ $C_2 = 155,82$. Stąd $C_0 = 5,74$. Dla sprawdzenia, czy k nie zależy od ϵ , przeprowadziłem pomiar z wodą ($\epsilon = 81,1$)²⁾. Otrzymuje się $C_2 = 469,63$ (zmierzone przy pomocy nonjusa i przeliczone na cm skali). Stąd $C_0 = 5,70$. Zatem zależność od ϵ jest nieznaczna. Dla obliczenia stałej dielektrycznej gliceryny najodpowiedniejsza będzie wartość średnia

$$C_0 = 5,72.$$

Pomiar z gliceryną daje $C_2 = 271,58$. Stąd i z (4) otrzymuje się

$$\epsilon = 46,14.$$

Jest to stała dielektryczna gliceryny³⁾ w temperaturze 18,3⁰C.

Ponieważ pomiary $\Delta \epsilon$ wykonywane były w innej temperaturze, należało do obliczania wartości ϵ zastosować wzór

$$\epsilon_t = \epsilon_y [1 - (t - y) \alpha_y],$$

gdzie α_y jest t. zw. współczynnikiem termicznym dla temperatury początkowej y . Na podstawie danych, zaczerpniętych z pracy M. Jeżewskiego⁴⁾, obliczyłem: $\alpha_{18,3} = 0,0051$. Wyniki pomiarów przedstawia następująca tablica:

Emulsja Nr.	Temp. pomiaru t^0	Stała dielekt. gliceryny ϵ_t	Stężenie ciężarowe emulsji	Stężenie objętościowe δ	$\Delta \epsilon_m = 4 \epsilon_t \delta$	$\Delta \epsilon$	$\Delta \epsilon_t = \Delta \epsilon_m - \Delta \epsilon$
1	19,6	45,83	0,455 %	0,000427	0,078	0,063 ± 0,017	niemierzalny
2	18,9	46,00	3,55 %	0,00340	0,63	0,50 ± 0,05	0,13 ± 0,05

¹⁾ Jednostkami są centymetry na skali kondensatora obrotowego.

²⁾ Liczby zaczerpnięte z pracy W. Ostwald a, Koll.-ZS. 45, 56, 1928.

³⁾ P. przyp. 1 na str. 276.

⁴⁾ Journ. d. Phys. et le Rad. 3, 293, 1922.

Stała dielektryczna emulsji Nr. 1 jest większa od stałej dielektrycznej gliceryny o $0,063 \pm 0,017$. Porównanie z wartością $\Delta\epsilon_m$ (jaką otrzymano by się powinno, gdyby procesów wtórnych nie było) wskazuje, że efekt dipolowy $\Delta\epsilon_d$ jest wątpliwy, w każdym razie $\Delta\epsilon_d < 0,032$. Wyraźnie efekt ten występuje w emulsji Nr. 2 o bardzo dużym stężeniu. Stała dielektryczna tej emulsji jest większa od stałej dielektrycznej czystej gliceryny o $0,50 \pm 0,05$. Stąd $\Delta\epsilon_d = 0,13 \pm 0,05$.

Doświadczenia te wskazują na to, że zmniejszenie stałej dielektrycznej, które nazywamy „efektem dipolowym“, występuje wyraźniej tam, gdzie jest albo większa dyspersja (hydrosole złota ze śladami $NaCl$), albo większe stężenie (emulsja rtęci w glicerynie Nr. 2). Zmniejszenie to nie jest tak wielkie, jak to ma miejsce w pracach innych autorów (p. § 1), naogół jest rzędu wielkości 10^{-1} .

Streszczenie wyników.

1. Zmodyfikowano metodę termicznej syntezy roztworów koloidalnych rtęci (§ 3, rys. 2).

2. Przy pomocy metody rezonansowej mierzono różnice pomiędzy stałą dielektryczną roztworów koloidalnych, a stałą dielektryczną czystego ośrodka dyspersyjnego. Rezultaty pomiarów nie pokrywają się z wynikami Kellera (p. § 1): efekty dipolowe naogół nie przekraczają 0,1.

Pragnę tutaj złożyć serdeczne podziękowanie Panu Tadeuszowi Łopuszańskiemu, Dyrektorowi Gimnazjum im. Sułkowskich, który umożliwił mi i niezmiernie pomógł w urządzeniu i wyposażeniu pracowni fizycznej do badań naukowych.

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany d. 3 września 1929.

S. Szczeniowski.

Ruch elektronu w jednorodnym polu elektrostatycznym.

The motion of an electron in a constant electric field.

S u m m a r y.

This problem was treated by Kennard, Darwin and Breit. Breit wrote down explicitly the solution of the corresponding Schrödinger equation. An error, however, in his computation modifies somewhat his conclusions. The author has therefore repeated his calculations, getting the corrected result.

We shall assume that the electric field is directed along the y axis and has the absolute value F . The corresponding Schrödinger equation is:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - Fey) \psi = 0$$

or

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 (1 - ay) \psi = 0,$$

where $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ is the de Broglie wavelength of the electron) and $a = \frac{Fe}{E}$. This equation shall be valid only for $y > 0$; for $y < 0$ we shall put

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0.$$

We shall write the solution of this last equation in the following form

$$\psi = a_i e^{i(\xi x + \eta y + \zeta z)} + a_r e^{-i(\xi x - \eta y + \zeta z)},$$

it represents the sum of two plane waves: the first is the incident one, whereas the second one represents the wave reflected at the plane $y = 0$.

We have

$$\xi = k\alpha, \eta = k\beta, \zeta = k\gamma,$$

where α, β, γ are the direction cosines of the incident beam of electrons.

We can write the solution of the equation for $y > 0$ in the form

$$\psi = e^{i(\xi x + \zeta z)} f(y);$$

for $f(y)$ we obtain the equation

$$\frac{d^2 f}{dy^2} + k^2(\beta^2 - ay) f = 0.$$

By the introduction of the new variable

$$t = \left(\frac{k}{a}\right)^{\frac{2}{3}} (\beta^2 - ay)$$

we get

$$\frac{d^2 f}{dt^2} + ft = 0.$$

The solution of this equation is

$$f = t^{\frac{1}{2}} C_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}\right),$$

where $C_{\frac{1}{3}}$ is a general cylinder function of the order $\frac{1}{3}$. In our case we must use that particular function which tends to 0 when $t \rightarrow -\infty$ ($y \rightarrow +\infty$). As the argument of the function becomes imaginary, we have to use the MacDonald function $K_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3} |t|^{\frac{3}{2}}\right)$, where $|t|$ is the absolute value of t .

In the region $t > 0$ to this function corresponds

$$C_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}\right) = J_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}\right) + J_{-\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}\right).$$

This result differs from that of Breit, who uses the function $J_{\frac{1}{3}} - J_{-\frac{1}{3}}$.

On the basis of the above expression the reflexion coefficient has been calculated by repeating the calculations of Breit. The absolute value of this coefficient $\rho = \frac{a_r}{a_i}$ is 1, the phase varies with the velocity and direction of the incident beam. The values of phase are given in the table on page 290 as function of the argument $x = \frac{4\pi}{3a\lambda} \beta^3$; they differ from those, given by Breit, as can be clearly seen from the accompanying graph.

The next step was the normalization of the wave functions obtained above. The problem presents certain interest, because the solution found is of the type of "continuous spectrum" solutions. The question of normalization of continuous eigenfunctions of the differential equations of the Sturm-Liouville type was solved by Weyl and later on discussed in papers of Fues and Oppenheimer.

The author has followed here the method given by Fues in his above cited paper. The calculations are given in the polish text of the paper. The eigenfunctions are written in separated form

$$\psi = u_1(x) u_2(y) u_3(z)$$

and the normalizing factors are found for each of the functions u separately. We find the following normalizing factors

$$g_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\lambda}{a}},$$

$$g_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\lambda}{\beta}},$$

$$g_3 = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\lambda}{\gamma}}.$$

It is to be remembered that the appropriate counterparts of discrete eigenfunctions are the integrals

$$\Delta_m F = \int_{E_m}^{E_m + \Delta E_m} \psi(E_m) dE$$

and the normalization condition is

$$\frac{1}{\Delta_n F} \int \Delta_n F \Delta_m^* F d\tau = \begin{cases} 1 & (n = m), \\ 0 & (n \neq m). \end{cases}$$

According to classical electrodynamics no electrons should penetrate into the region $t < 0$ or $y > \frac{\beta^2}{a}$, because for $y = \frac{\beta^2}{a}$ they are already stopped and turned back by the field.

In the quantum theory we have however a definite probability for an electron finding itself in a volume $\Delta\tau$ in this region. For electrons with direction cosines α, β, γ , whose energies lie between E and $E + \Delta E$, or whose wave numbers lie between k and $k + \Delta k$, this probability is given by

$$P = \psi \psi^* \cdot 8 k^3 (\alpha \beta \gamma)^2 (\Delta k)^3 \Delta\tau.$$

By using our expressions for ψ we find that this probability falls off very rapidly, according to the law.

$$P \propto \frac{e}{\sqrt{ay - \beta^2}} \frac{8\pi (\sqrt{ay - \beta^2})^3}{3a\lambda}$$

Similarly we can calculate the probabilities corresponding to the components of electric current in the directions of the axis. Essentially in our case the current density is given by

$$S = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} (\psi \text{ grad } \psi^* - \psi^* \text{ grad } \psi).$$

We find readily, that

$$\begin{aligned} S_x &\propto -e \psi \psi^* v \alpha, \\ S_z &\propto -e \psi \psi^* v \gamma, \end{aligned}$$

where v is the velocity of electron. This agrees with the classical definition of current density.

However, we find

$$S_y = 0.$$

Consequently above the plane $y = \frac{\beta^2}{a}$ we have only a current parallel to the plane whose intensity falls off very rapidly with the increase of the distance from this plane. These circumstances are analogous to those accompanying the total reflection of the electromagnetic waves.

The author wishes to express thanks to Dr. C. Eckart for kindly going through his calculations and to the Rockefeller Foundation which enabled to carry out this work.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago.

The manuscript received September 5-th, 1929.

§ 1. Pole ograniczone jednostronnie.

Zagadnienie ruchu elektronu w hamującym polu elektrycznym jednorodnym było rozpatrywane przez Kennarda¹⁾, Darwin²⁾ i Breita³⁾; ten ostatni podał rozwiązanie odpowiedniego równania Schrödingera.

Jednakże rozważania Breita dotyczyły tylko obszaru, obejmowanego przez klasyczną elektrodynamikę; interesującą więc rzeczą było zbadanie rozwiązania dla obszaru, do którego, według elektrodynamiki klasycznej, elektrony nie powinnyby dochodzić wskutek zwracania ich przez pole.

Dla przeprowadzenia tego badania znajdziemy przedewszystkiem odpowiednie rozwiązanie równania Schrödingera. Weźmy pod uwagę wiązkę równoległą elektronów o energii E , poruszającą się w polu elektrostatycznym, którego natężenie ma kierunek osi y i wartość absolutną F ; jeżeli nabój elektronu oznaczymy przez e , to jego energia potencjalna w polu dana jest przez Fey .

Równanie Schrödingera ma wówczas postać

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - Fey) \psi = 0$$

lub, o ile wprowadzimy następujące oznaczenia

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$$

(λ długość fali de Broglie'a, odpowiadającej naszej wiązce)

$$a = \frac{Fe}{E},$$

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 (1 - ay) \psi = 0.$$

Przypuśćmy teraz, że pole elektrostatyczne istnieje tylko dla wartości $y > 0$, zaś dla $y < 0$ mamy $F = 0$ oraz $a = 0$. Z formy równania (1) wynika, że możemy w niem odrazu rozdzielić zmienne, pisząc

$$(3) \quad \psi(x, y, z) = \psi_1(x) \cdot \psi_2(y) \cdot \psi_3(z),$$

przyczem jest jasne, że $\psi_1(x) = e^{i\xi x}$ oraz $\psi_3(z) = e^{i\zeta z}$, gdzie ξ oraz ζ są to wielkości proporcjonalne do składowych pędu elektronu w kierunku osi x i z .

Niech

$$\psi_2(y) = f(y),$$

wówczas dla $y > 0$

$$(4) \quad \frac{d^2 f}{dy^2} + (k^2 - \xi^2 - \zeta^2 - k^2 ay) f = 0,$$

zaś dla $y < 0$

$$(5) \quad \frac{d^2 f}{dy^2} + (k^2 - \xi^2 - \zeta^2) f = 0.$$

Stąd dla $y < 0$

$$(6) \quad f = a_i e^{iy\sqrt{k^2 - \xi^2 - \zeta^2}} + a_r e^{-iy\sqrt{k^2 - \xi^2 - \zeta^2}},$$

gdzie a_i oraz a_r są to stałe.

Niech $k^2 - \xi^2 - \zeta^2 = \eta^2$, skąd $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = k^2$; wówczas równanie (6) przybiera postać

$$f = a_i e^{i\eta y} + a_r e^{-i\eta y}.$$

Rozwiązanie równania (2) dla $y < 0$ przybiera zatem postać

$$\psi = a_1 e^{i(\xi x + \eta y + \zeta z)} + a_2 e^{-i(\xi x - \eta y + \zeta z)}.$$

Mamy tu, jak widzimy, sumę dwóch płaskich fal, przyczem druga z tych fal odpowiada odbiciu pierwszej od płaszczyzny $y = 0$.

Oznaczmy cosinusy kierunkowe pierwszej fali przez α , β , γ , wówczas, jak łatwo spostrzec,

$$\xi = k\alpha, \quad \eta = k\beta, \quad \zeta = k\gamma.$$

Przystąpimy teraz do rozwiązania równania (4), które napiszemy w postaci

$$(4') \quad \frac{d^2 f}{dy^2} + k^2(\beta^2 - ay)f = 0.$$

W tym celu wprowadzimy nową zmienną niezależną

$$t = (ak^2)^{-\frac{2}{3}} k^2 (\beta^2 - ay);$$

równanie nasze przybiera wówczas postać

$$(7) \quad \frac{d^2 f}{dt^2} + ft = 0.$$

Wprowadźmy teraz $s = \frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}$ oraz $f = t^{\frac{1}{2}} v$, wówczas otrzymujemy

$$(8) \quad \frac{d^2 v}{ds^2} + \frac{1}{s} \frac{dv}{ds} + v \left[1 - \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{s^2} \right] = 0.$$

Jest to równanie Bessla dla $n = \frac{1}{3}$, a zatem

$$(9) \quad v = C_{\frac{1}{3}}(s),$$

gdzie C oznacza dowolną funkcję cylindryczną.

Powracając do naszych pierwotnych oznaczeń, znajdujemy

$$(10) \quad f(y) = \left(\frac{k}{a}\right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\beta^2 - ay} C_{\frac{1}{3}} \left[\frac{4\pi}{3a^{\frac{1}{3}}} (\sqrt{\beta^2 - ay})^{\frac{3}{2}} \right].$$

W celu określenia, jaką funkcję cylindryczną powinniśmy wybrać, aby otrzymać rozwiązanie naszego zagadnienia, musimy wziąć pod uwagę, że funkcja ta powinna mieć wartość skończoną dla $y \rightarrow \infty$, poza tem zaś, że składowa gęstości prądu w kierunku osi y jest równa zeru, gdyż wszystkie elektrony zostają zawrócone przez pole. Wynika stąd (p. Sommerfeld, „Wellenmechanisches Ergänzungsband“, str. 107), że $C_{\frac{1}{3}}$ powinno być rzeczywistą funkcją y .

Przy rozstrzygnięciu sprawy wyboru funkcji napotykamy trudność, związaną z przekształceniami, jakie zastosowaliśmy dla rozwiązania na-

szego równania. Wprowadziliśmy wówczas zmienną $s = \frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}$, poza tem zaś mieliśmy równanie $f = \sqrt{\frac{3}{2}} s v$; otóż punkt $t = 0$ lub $s = 0$ jest punktem rozgałęzienia dla wyrażen $\frac{2}{3} t^{\frac{3}{2}}$ i $\sqrt{\frac{3}{2}} s$, jest on wobec tego również punktem rozgałęzienia dla naszej funkcji $C_{\frac{1}{3}}$.

Aby uniknąć trudności, związanych z wyznaczeniem odpowiednich gałęzi funkcji, weźmiemy pod uwagę, że dla $y > \frac{\beta^2}{a}$, t staje się ujemne, a zatem s staje się urojone. Oznaczmy zatem $-t$ przez τ ; równania (7) i (8) przybierają wówczas postać

$$\frac{d^2 f}{d\tau^2} - f\tau = 0$$

oraz

$$\frac{d^2 v}{d\sigma^2} + \frac{1}{\sigma} \frac{dv}{d\sigma} - \left[1 + \frac{\left(\frac{1}{9}\right)}{\sigma^2} \right] v = 0.$$

Równanie to posiada dwie całki $I_{\frac{1}{3}}(\sigma)$ oraz $K_{\frac{1}{3}}(\sigma)$. Pierwsza z nich, wprowadzona przez B a s s e t a ⁴⁾, dąży do nieskończoności, gdy σ dąży do nieskończoności, a zatem nie nadaje się dla nas. Druga, wprowadzona przez M a c d o n a l d a ⁵⁾, dąży do zera, gdy $\sigma \rightarrow \infty$, a zatem stanowi rozwiązanie naszego zagadnienia dla $y > \frac{\beta^2}{a}$. Dla $0 < y < \frac{\beta^2}{a}$ napiszemy funkcję $C_{\frac{1}{3}}(s)$ w postaci ogólnej $C_{\frac{1}{3}}(s) = aJ_{\frac{1}{3}}(s) + bJ_{-\frac{1}{3}}(s)$ i wyznaczymy wartości a i b z warunku ciągłości funkcji f i jej pochodnej względem y w punkcie $y = \frac{\beta^2}{a}$. Ponieważ zależność pomiędzy y i t jest linjowa, możemy zastąpić bez żadnych komplikacyj pochodną względem y przez pochodną względem t .

Mamy zatem

$$(11) \quad \left[a \sqrt{\frac{3}{2}} s J_{\frac{1}{3}}(s) + b \sqrt{\frac{3}{2}} s J_{-\frac{1}{3}}(s) \right]_{s=0} = \left[C \sqrt{\frac{3}{2}} \sigma K_{\frac{1}{3}}(\sigma) \right]_{\sigma=0}$$

oraz

$$(12) \quad \left\{ \frac{d}{dt} \left[a \sqrt{\frac{3}{2}} s J_{\frac{1}{3}}(s) + b \sqrt{\frac{3}{2}} s J_{-\frac{1}{3}}(s) \right] \right\}_{s=0} = - \left\{ \frac{d}{d\tau} \left[C \sqrt{\frac{3}{2}} \sigma K_{\frac{1}{3}}(\sigma) \right] \right\}_{\sigma=0},$$

ale

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{d}{ds} \left[s^{\frac{1}{3}} J_{\frac{1}{3}}(s) \right] = s^{\frac{1}{3}} J_{-\frac{2}{3}}(s), \\ \frac{d}{ds} \left[s^{\frac{1}{3}} J_{-\frac{1}{3}}(s) \right] = -s^{\frac{1}{3}} J_{\frac{2}{3}}(s), \\ \frac{d}{d\tau} \left[\tau^{\frac{1}{3}} K_{\frac{1}{3}}(\tau) \right] = -\tau^{\frac{1}{3}} K_{\frac{2}{3}}(\tau) \end{cases}$$

oraz

$$(14) \quad K_{\nu}(\tau) = \frac{1}{2} \tau \frac{I_{\nu}(\tau) - I_{\nu}(\tau)}{\sin \pi \nu},$$

prócz tego

$$\frac{ds}{dt} = \sqrt[3]{\frac{3}{2}} s, \quad \frac{d\sigma}{d\tau} = \sqrt[3]{\frac{3}{2}} \sigma.$$

Stąd nasze warunki przybierają postać

$$\left[as^{\frac{1}{3}} J_{\frac{1}{3}}(s) + bs^{\frac{1}{3}} J_{-\frac{1}{3}}(s) \right]_{s=0} = \frac{C\pi}{2\sin\frac{\pi}{3}} \left[\sigma^{\frac{1}{3}} I_{-\frac{1}{3}}(\sigma) - \sigma^{\frac{1}{3}} I_{\frac{1}{3}}(\sigma) \right]_{\sigma=0}$$

oraz

$$\left[as^{\frac{2}{3}} J_{-\frac{2}{3}}(s) - bs^{\frac{2}{3}} J_{\frac{2}{3}}(s) \right]_{s=0} = \frac{C\pi}{2\sin\frac{2\pi}{3}} \left[\sigma^{\frac{2}{3}} I_{-\frac{2}{3}}(\sigma) - \sigma^{\frac{2}{3}} I_{\frac{2}{3}}(\sigma) \right]_{\sigma=0}.$$

Zastępując funkcje przez ich rozwinięcia na szeregi, znajdujemy ostatecznie

$$\left[bs^{\frac{1}{3}} \left(\frac{s}{2} \right)^{-\frac{1}{3}} \frac{1}{\Gamma(\frac{2}{3})} \right]_{s=0} = \left[\frac{C\pi}{2\sin\frac{\pi}{3}} \sigma^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^{-\frac{1}{3}} \frac{1}{\Gamma(\frac{2}{3})} \right]_{\sigma=0}$$

oraz

$$\left[as^{\frac{2}{3}} \left(\frac{s}{2} \right)^{-\frac{2}{3}} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})} \right]_{s=0} = \left[\frac{C\pi}{2\sin\frac{2\pi}{3}} \sigma^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^{-\frac{2}{3}} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})} \right]_{\sigma=0},$$

skąd

$$b = \frac{C\pi}{2\sin\frac{\pi}{3}}, \quad a = \frac{C\pi}{2\sin\frac{2\pi}{3}} = b.$$

A zatem ostatecznie dla $y < \frac{\beta^2}{a}$

$$(15) \quad f(y) = \frac{C\pi}{2\sin\frac{\pi}{3}} \left(\frac{k}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\beta^2 - ay} \left\{ J_{\frac{1}{3}} \left[\frac{2}{3} \frac{k}{a} (\sqrt{\beta^2 - ay})^3 \right] + J_{-\frac{1}{3}} \left[\frac{2}{3} \frac{k}{a} (\sqrt{\beta^2 - ay})^3 \right] \right\},$$

zaś dla $y > \frac{\beta^2}{a}$

$$(15') \quad f(y) = C \left(\frac{k}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{ay - \beta^2} K_{\frac{1}{3}} \left[\frac{2}{3} \frac{k}{a} (\sqrt{ay - \beta^2})^3 \right].$$

Biorąc rozwinięcia na szeregi w punkcie $y = \frac{\beta^2}{a}$, łatwo się przekonać, że jedna z tych funkcji stanowi przedłużenie drugiej.

Znając już postać całki, możemy teraz przystąpić do wyznaczenia wartości stosunku a_r do a_i . Powtarzając rachunki Breita, znajdujemy

$$(16) \quad \Phi = \frac{a_i}{a_r} = \frac{1 - iK}{1 + iK},$$

gdzie

$$(16) \quad K = \left[\frac{-J_{\frac{2}{3}}(x) + J_{-\frac{2}{3}}(x)}{J_{\frac{1}{3}}(x) + J_{-\frac{1}{3}}(x)} \right] x = \frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda}.$$

Ponieważ K jest liczbą rzeczywistą, więc $\Phi\Phi^* = 1$.

Dla wartości argumentu x , dążących do zera, K , jak łatwo spostrzec, dąży do nieskończoności, a zatem $\Phi \rightarrow -1$. Dla $x \rightarrow \infty$ możemy użyć wzorów asymptotycznych. Mamy wówczas

$$(17) \quad \begin{cases} J_{\frac{1}{3}}(x) = \left(\frac{2}{\pi x}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(x - \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4}\right), & J_{\frac{2}{3}}(x) = \left(\frac{2}{\pi x}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(x - \frac{\pi}{3} - \frac{\pi}{4}\right), \\ J_{-\frac{1}{3}}(x) = \left(\frac{2}{\pi x}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(x + \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4}\right), & J_{-\frac{2}{3}}(x) = \left(\frac{2}{\pi x}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(x + \frac{\pi}{3} - \frac{\pi}{4}\right), \end{cases}$$

stąd

$$(18) \quad K = -\tan\left(x - \frac{\pi}{4}\right),$$

$$(19) \quad \Phi = \cos 2\left(x - \frac{\pi}{4}\right) + i \sin 2\left(x - \frac{\pi}{4}\right).$$

Z drugiej strony $\Phi = e^{i\varepsilon} = \cos \varepsilon + i \sin \varepsilon$, stąd

$$\varepsilon = 2x - \frac{\pi}{2} + 2n\pi,$$

gdzie n jest liczbą całkowitą.

Ponieważ ε oznacza różnicę faz fali padającej i odbitej, widzimy, że dla dużych wartości x różnica ta rośnie linijowo wraz z x .

Z pomocą tablic D i n n i k a⁶⁾ możemy wyliczyć wartości różnicy faz dla różnych wartości x bliskich zeru. Jeżeli mianowicie oznaczymy wartość K przez $-\tan \frac{\varphi}{2}$, wówczas

$$(20) \quad \Phi = e^{i\varphi},$$

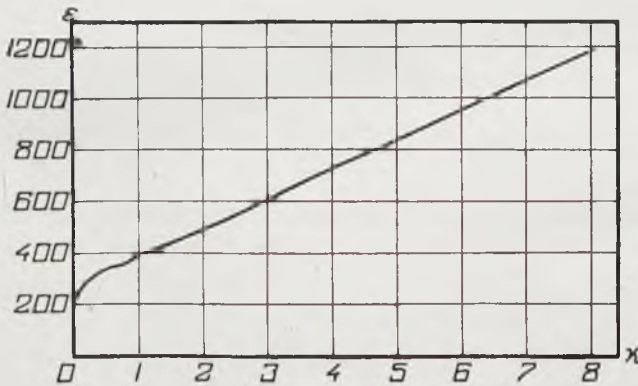
a zatem, jeżeli $\Phi = e^{i\varepsilon}$, wówczas $\varepsilon = \varphi$.

Tablica I podaje wartości ε dla różnych wartości x ; odnośny wykres przedstawiony jest na rys. I.

Tablica I.

x	ε
0,0	180 ⁰ 00'
0,2	290 17
0,4	324 1
0,6	349 58
0,8	362 48
1,0	394 3
1,2	414 34
1,4	434 51
1,6	455 14
1,8	475 45
2,0	497 18
2,2	519 14
2,4	541 54
2,6	565 10
2,8	588 56
3,0	612 58
3,2	637 6
3,4	661 8
3,6	684 50
3,8	708 8
4,0	731 5

x	ε
4,2	753 ⁰ 40'
4,4	775 58
4,6	797 42
4,8	818 44
5,0	842 10
5,2	864 48
5,4	887 30
5,6	910 20
5,8	933 28
6,0	956 52
6,2	980 20
6,4	1003 32
6,6	1027 18
6,8	1052 42
7,0	1073 40
7,2	1096 32
7,4	1119 14
7,6	1141 46
7,8	1164 10
8,0	1186 38



Rys. I.

Jak widzimy, wyniki są bardzo zbliżone do wyników Breita.

§ 2. Normalizacja funkcji falowych elektronu w polu elektrostatycznym.

Całka równania Schrödingera, znaleziona powyżej, jest typu całek, odpowiadających widmu ciągłemu, ponieważ wartość energii elektronu może tu ulegać zmianom w sposób ciągły. Postaramy się teraz normalizować naszą całkę.

Zagadnienie normalizacji ciągłych funkcji właściwych równań różniczkowych typu Sturm-Liouville'a zostało rozwiązane przez H. Weyla⁷⁾; zagadnienie to rozpatrują również Fues⁸⁾ i Oppenheimer⁹⁾. Zastosujemy tu metodę, podaną przez Fuesa, przytaczając rachunki dość szczegółowo.

Normalizacja funkcji właściwych w przypadku, gdy wartości właściwe równania stanowią zbiór przeliczalny, jest prosta. O ile oznaczymy m -tą funkcję właściwą, odpowiadającą wartości właściwej E_m , przez ψ_m , wówczas normalizujemy przez założenie

$$\int \psi_m \psi_m^* d\tau = 1,$$

gdzie całka jest rozciągnięta na cały obszar zmienności. Poza tem funkcje właściwe stanowią, jak można łatwo dowieść, układ ortogonalny, to znaczy, że

$$\int \psi_m \psi_n d\tau = 0$$

dla $m \neq n$.

W przypadku, gdy wartości właściwe mogą się zmieniać w sposób ciągły, Weyl wykazał, że oddzielnym funkcjom właściwym odpowiadają całki

$$(21) \quad \Delta_m F = \int_{E_m}^{E_m + \Delta E_m} \psi(E_m) dE,$$

przyczem warunki ortogonalności i normalizacji przybierają postać

$$(22) \quad \frac{1}{\Delta_n E} \int \Delta_n F \cdot \Delta_m^* F d\tau = \begin{cases} 1 & (n = m) \\ 0 & (n \neq m) \end{cases}.$$

Warunek powyższy, po przekształceniu, przybiera dla zagadnień o jednym stopniu swobody postać następującą

$$(23) \quad \int u(\epsilon x) \int_{\mathcal{A}} u^*(Ex) dE dx = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases},$$

gdzie $u(Ex)$ oznacza funkcję właściwą, odpowiadającą wartości właściwej E ; przedział całkowania względem E , \mathcal{A} , jest dowolny. Wyrażenie powyższe jest równe jedności o ile ϵ leży w przedziale całkowania, w przeciwnym razie jest ono równe zeru.

Postaramy się teraz przekształcić dalej wyrażenie powyższe. Napiszmy nasze równanie (4) w postaci

$$\frac{d^2 u}{dy^2} + Au - Bu = 0;$$

niech $u(a_0 y)$ oznacza całą tego równania, odpowiadającą wartości a_0 parametru A , podobnie $u^*(Ay)$ oznacza całą sprzężoną, odpowiadającą wartości A parametru.

Mamy zatem

$$(24) \quad \begin{cases} \frac{d^2 u(a_0 y)}{dy^2} + a_0 u(a_0 y) - Bu(a_0 y) = 0, \\ \frac{d^2 u^*(Ay)}{dy^2} + Au^*(Ay) - Bu(Ay) = 0. \end{cases} \begin{cases} u^*(Ay) \\ -u(a_0 y) \end{cases}$$

Pomnóżmy powyższe równania odpowiednio przez wyrażenia, zaznaczone po prawej ich stronie, i dodajmy je; otrzymamy wówczas

$$(25) \quad u^*(Ay) \frac{d^2 u(a_0 y)}{dy^2} - u(a_0 y) \frac{d^2 u^*(Ay)}{dy^2} + (a_0 - A) u(a_0 y) u^*(Ay) = 0,$$

skąd

$$(26) \quad u^*(Ay) u(a_0 y) = \frac{u^*(Ay) \frac{d^2 u(a_0 y)}{dy^2} - u(a_0 y) \frac{d^2 u^*(Ay)}{dy^2}}{A - a_0}.$$

Oznaczmy czynniki normalizujące dla naszych funkcji przez $q(a_0)$ oraz $q^*(A)$; wówczas warunek normalizacji przybiera postać

$$(27) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_A \frac{q(a_0)q^*(A)}{A - a_0} \left[u^*(Ay) \frac{d^2 u(a_0 y)}{dy^2} - u(a_0 y) \frac{d^2 u^*(Ay)}{dy^2} \right] dA = 1,$$

(a_0 leży w przedziale A).

Możemy teraz zmienić porządek całkowania, ale musimy zachować przytem pewne ostrożności. Zwykle w zagadnieniach tego rodzaju asymptotyczne wyrażenie na u (dla dużych wartości zmiennej) może być napisane w postaci

$$u \sim T \cos \delta + S \sin \delta,$$

gdzie T i S są to powoli zmienne funkcje parametru A , ale $\delta = f(A)y$ i, wobec tego, dla dużych wartości $y \cos \delta$ i $\sin \delta$ oscylują nadzwyczaj szybko przy zmianie A , zaś dla $y \rightarrow \infty$ ich wartości stają się nieoznaczone. Wobec tego rozciągniemy w naszym wyrażeniu całkowanie tylko od $-Y$ do $+Y$, następnie zmienimy porządek całkowania i wreszcie przejdziemy do granicy dla $Y \rightarrow \infty$, omijając w ten sposób powyższą trudność.

Będziemy zatem w dalszym ciągu rozpatrywać wyrażenie

$$(28) \quad \lim_{Y \rightarrow \infty} \int_A \frac{q(a_0)q^*(A)}{A - a_0} dA \int_{-Y}^{+Y} \left[u^*(Ay) \frac{d^2 u(a_0 y)}{dy^2} - u(a_0 y) \frac{d^2 u^*(Ay)}{dy^2} \right] dy.$$

W wyrażeniu powyższym możemy wykonać całkowanie względem y , co nam daje ostatecznie

$$(29) \quad \lim_{Y \rightarrow \infty} \int_A \frac{\varphi(a_0) \varphi^*(A)}{A - a_0} dA \left[u^*(Ay) \frac{du(a_0 y)}{dy} - u(a_0 y) \frac{du^*(Ay)}{dy} \right]_{-Y}^{+Y}.$$

W zagadnieniu, rozpatrywanym przez nas, funkcja właściwa może być napisana w postaci

$$u(x, y, z) = u_1(x) u_2(y) u_3(z).$$

Wynika stąd, że możemy normalizować oddzielnie każdą z trzech funkcji u_1, u_2, u_3 . Przedewszystkiem przeprowadzimy normalizację funkcji $u_2(y)$.

Zgodnie z tem, cośmy znaleźli poprzednio, mamy

$$(15') \quad u_2(Ay) = C \left(\frac{k}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{ay - \beta^2} K_{\frac{1}{3}} \left[\frac{2k}{3a} \sqrt{(ay - \beta^2)^3} \right]$$

dla $y > \frac{\beta^2}{a}$,

$$(15) \quad u_2(Ay) = \frac{C \pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}} \left(\frac{k}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\beta^2 - ay} \left\{ J_{\frac{1}{3}} \left[\frac{2k}{3a} \sqrt{(\beta^2 - ay)^3} \right] + J_{-\frac{1}{3}} \left[\frac{2k}{3a} \sqrt{(\beta^2 - ay)^3} \right] \right\}$$

dla $0 < y < \frac{\beta^2}{a}$ i wreszcie

$$(6') \quad u_2(Ay) = a_i \left[e^{ik\beta y} + \Phi(k) e^{-ik\beta y} \right]$$

dla $y < 0$.

Oznaczmy teraz $k^2\beta^2$ przez A ; jest to wielkość proporcjonalna do energii elektronu, a zatem odpowiadająca parametrowi A w równaniu (29). Niech pozatem $k^2a = B$; jest to wielkość stała niezależna od A . Mamy wówczas następujące wyrażenia dla naszych funkcji

$$(15'') \quad u_2(Ay) = C B^{-\frac{1}{3}} \sqrt{By - A} K_{\frac{1}{3}} \left[\frac{2}{3B} \sqrt{(By - A)^3} \right]$$

dla $y > \frac{\beta^2}{a}$ i

$$(6'') \quad u_2(Ay) = a_i \left[e^{iy\sqrt{A}} + \Phi(A) e^{-iy\sqrt{A}} \right]$$

dla $y < 0$. Wyrażenie dla $0 < y < \frac{\beta^2}{a}$ nie interesuje nas tutaj, ponieważ rozpatrywać będziemy tylko funkcję $u_2(Ay)$ dla dużych bezwzględnych wartości y .

Z tego samego powodu możemy zastosować w dalszych rachunkach asymptotyczne wyrażenia dla $K_{\frac{1}{3}}$.

Zależność pomiędzy C i a_i otrzymujemy z wzoru, wyrażającego ciągłość u_2 dla $y = 0$,

$$(30) \quad a_i \left[1 + \Phi(A) \right] = C \left(\frac{k}{a} \right)^{\frac{1}{3} \beta} \left[J_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2k\beta^3}{3a} \right) + J_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2k\beta^3}{3a} \right) \right] \frac{\pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}},$$

skąd

$$(31) \quad C = a_i \frac{[1 + \Phi(A)] 2 \sin \frac{\pi}{3}}{\pi \left(\frac{k}{a} \right)^{\frac{1}{3} \beta} \left[J_{\frac{1}{3}} \left(\frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda} \right) + J_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda} \right) \right]} = C(A);$$

a_i jest to czynnik normalizujący; oznaczać go będziemy przez $g_2(A)$.

Ze względu na to, że rozpatrujemy jedynie wartości $u_2(Ay)$ dla dużych wartości y , możemy zastosować asymptotyczne wyrażenie dla $K_{\frac{1}{3}}(z)$. Mamy

$$(32) \quad K_{\frac{1}{3}}(z) \cong \left(\frac{\pi}{2z} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-z},$$

skąd

$$(33) \quad u_2(Ay) = C(A) \frac{B^{\frac{1}{6}}}{2} \sqrt[4]{3\pi} e^{-\frac{2}{3B}(By-A)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt[4]{By-A}},$$

skąd

$$(34) \quad \frac{du_2(Ay)}{dy} = C(A) \frac{B^{\frac{1}{6}}}{2} \sqrt[4]{3\pi} \left[\frac{-\sqrt[4]{By-A} - \frac{2}{3B}(By-A)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt[4]{By-A}} e^{-\frac{2}{3B}(By-A)^{\frac{3}{2}}} - \frac{B}{4}(By-A)^{-\frac{5}{4}} e^{-\frac{2}{3B}(By-A)^{\frac{3}{2}}} \right].$$

Dla dużych wartości y możemy opuścić drugi wyraz powyższego wyrażenia, a zatem ostatecznie

$$(35) \quad u_2^*(Ay) \frac{du_2(a_0y)}{dy} - u_2(a_0y) \frac{du_2^*(Ay)}{dy} = C^*(A) C(a_0) \frac{3B^{\frac{1}{3}}\pi}{4} \left[\sqrt[4]{\frac{By-A}{By-a_0}} - \sqrt[4]{\frac{By-a_0}{By-A}} \right] e^{-\frac{2}{3B}[(\sqrt[4]{By-A})^3 + (\sqrt[4]{By-a_0})^3]}.$$

Odpowiednia część całki z wyrażenia (29) ma zatem postać

$$(36) \quad \lim_{Y \rightarrow \infty} \int_A^Y \frac{C(a_0)C^*(A)}{A-a_0} dA \frac{3B^{\frac{1}{3}}\pi}{4} \left[\sqrt[4]{\frac{BY-A}{BY-a_0}} - \sqrt[4]{\frac{BY-a_0}{BY-A}} \right] e^{-\frac{2}{3B}[(\sqrt[4]{BY-A})^3 + (\sqrt[4]{BY-a_0})^3]}$$

Jasnym jest, że, ze względu na funkcję wykładniczą pod znakiem całki, która dąży do zera, gdy $Y \rightarrow \infty$, całka powyższa dąży do zera dla

wszystkich A . Aby usunąć ewentualną wątpliwość co do przypadku, gdy a_0 leży w przedziale całkowania tak, że dla $A = a_0$ czynnik $A - a_0$ w mianowniku staje się zerem, zauważymy, że dla małych wartości różnicy $A - a_0$ możemy rozwinąć

$$\sqrt[4]{\frac{BY-A}{BY-a_0}} - \sqrt[4]{\frac{BY-a_0}{BY-A}}$$

na szereg potęg $A - a_0$; szereg ten zaczyna się od wyrazu, zawierającego $A - a_0$, a zatem widzimy, że nawet dla $A = a_0$ wyrażenie pod całką ma wartość skończoną.

Pozostaje nam do rozpatrzenia wyrażenie

$$(37) \lim_{Y \rightarrow \infty} \int_A \frac{a_1(a_0) a_1^*(a_0)}{A - a_0} \left| u_{\frac{1}{2}}^*(Ay) \frac{du_{\frac{1}{2}}(a_0y)}{dy} - u_{\frac{1}{2}}(a_0y) \frac{du_{\frac{1}{2}}^*(Ay)}{dy} \right|_{-Y},$$

gdzie

$$u_{\frac{1}{2}}(Ay) = e^{iy\sqrt{A}} + \Phi(A) e^{-iy\sqrt{A}},$$

skąd

$$(38) \left\{ \begin{aligned} & u_{\frac{1}{2}}^*(Ay) \frac{du_{\frac{1}{2}}(a_0y)}{dy} - u_{\frac{1}{2}}(a_0y) \frac{du_{\frac{1}{2}}^*(Ay)}{dy} = i(\sqrt{A} + \sqrt{a_0}) \\ & \left[e^{-iy(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})} - \Phi(a_0) \Phi^*(A) e^{iy(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})} \right] \\ & + i \left[\sqrt{a_0} \Phi^*(A) - \sqrt{A} \Phi^*(A) \right] e^{iy(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})} \\ & - i \left[\sqrt{a_0} \Phi(a_0) - \sqrt{A} \Phi(a_0) \right] e^{-iy(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})}. \end{aligned} \right.$$

Z postaci wyrażenia (38) widzimy odrazu, że dla a , leżącego poza przedziałem całkowania, wartość całki (37) dąży do zera przy Y , dążącym do nieskończoności, ponieważ wyrazy wykładnicze oscylują nadzwyczaj szybko, gdy $Y \rightarrow \infty$, podczas gdy inne czynniki zmieniają się powoli. Dla a_0 , leżącego w przedziale całkowania, z tych samych względów ograniczymy się do rozpatrywania jedynie wartości A , leżących w bezpośrednim sąsiedztwie a_0 . Dla tych wartości, ze względu na czynnik $A - a_0$ w mianowniku, funkcja podcałkowa może rosnąć nieograniczenie przy A , dążącym do a_0 .

Weźmiemy przedewszystkiem pod uwagę wyrażenie

$$(39) \quad i \Phi(a_0) (\sqrt{A} - \sqrt{a_0}) e^{-iy(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})} - i \Phi^*(A) (\sqrt{A} - \sqrt{a_0}) e^{iy(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})}.$$

Odpowiadający temu składnik całki (37) ma postać

$$(40) \quad -\lim_{Y \rightarrow \infty} \int_A \frac{a_i(a_0) a_i^*(a_0) (\sqrt{A} - \sqrt{a_0})}{(\sqrt{A} - \sqrt{a_0}) (\sqrt{A} + \sqrt{a_0})} \left[\Phi(a_0) e^{iY(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})} - \Phi^*(A) e^{-iY(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})} \right] dA.$$

Czynniki $\sqrt{A} - \sqrt{a_0}$ w liczniku i mianowniku znoszą się nawzajem i, wobec tego, ze względu na bardzo szybkie oscylacje czynników wykładniczych, wartość całki dąży do zera przy $Y \rightarrow \infty$. Pozostałą część całki (37) możemy teraz napisać, opuszczając wyrazy rzędu wielkości $A - a_0$, w postaci

$$(41) \quad -\lim_{Y \rightarrow \infty} a_i(a_0) a_i^*(a_0) 2i\sqrt{a_0} \left[\int \frac{e^{a_0 + \eta - iY(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})}}{A - a_0} dA \right. \\ \left. - \Phi(a_0) \Phi^*(a_0) \int \frac{e^{a_0 + \eta - iY(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})}}{A - a_0} dA \right]$$

lub

$$(41') \quad \lim_{Y \rightarrow \infty} a_i(a_0) a_i^*(a_0) \sqrt{a_0} \int \frac{\sin Y(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})}{A - a_0} dA,$$

ponieważ

$$\Phi(a_0) \Phi^*(a_0) = 1.$$

Wprowadzimy teraz nową zmienną $\varrho = Y(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})$. Wówczas wyrażenie (41') przyjmuje postać

$$(41'') \quad a_i(a_0) a_i^*(a_0) 4\sqrt{a_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \varrho}{\varrho} d\varrho = a_i(a_0) a_i^*(a_0) 4\pi \sqrt{a_0}.$$

Warunek normalizacji piszemy zatem w postaci

$$(42) \quad a_i(a_0) a_i^*(a_0) 4\pi \sqrt{a_0} = 1,$$

skąd

$$(43) \quad |a_i(a_0)| = \sqrt{\frac{1}{4\pi \sqrt{a_0}}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi k\beta}} = \frac{1}{2\tau} \sqrt{\frac{\lambda}{2\beta}}.$$

A zatem dla $y < 0$ mamy

$$(44) \quad u_2(\lambda y) = \frac{1}{2\tau} \sqrt{\frac{\lambda}{2\beta}} \left[e^{-\frac{2\pi\beta}{\lambda} iy} + \Phi(\lambda) e^{-\frac{2\pi\beta}{\lambda} iy} \right]$$

Z wzoru (31) znajdujemy

$$(31) \quad C(\lambda) = (2\pi)^{-\frac{7}{3}} \frac{(a\lambda)^{\frac{1}{3}}}{\beta} \sqrt{\frac{\lambda}{2\beta}} \frac{4 \sin \frac{\pi}{3} [1 + \Phi(\lambda)]}{J_{-\frac{1}{3}}\left(\frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda}\right) + J_{\frac{1}{3}}\left(\frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda}\right)}$$

Musimy jeszcze przeprowadzić normalizację funkcji $u_1(x)$ i $u_3(z)$. Dla funkcji $u_1(x)$ musimy zbadać wyrażenie

$$(45) \quad \lim_{X \rightarrow \infty} \int_A \frac{g_1(a_0) g_1^*(A)}{A - a_0} \left[u_1^*(Ax) \frac{du_1(a_0x)}{dx} - u_1(a_0x) \frac{du_1^*(Ax)}{dx} \right]_{-X}^{+X} dA;$$

analogiczne wyrażenie znajdziemy dla funkcji $u_3(z)$. Ponadto wiemy, że

$$u_1(Ax) = e^{ikax} = e^{ix\sqrt{A}}$$

gdzie $A = k^2 a^2$, stąd

$$(46) \quad u_1^*(Ax) \frac{du_1(a_0x)}{dx} - u_1(a_0x) \frac{du_1^*(Ax)}{dx} = i(\sqrt{A} + \sqrt{a_0}) e^{-ix(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})}$$

Całka (45) przyjmuje zatem postać

$$\begin{aligned} & \lim_{X \rightarrow \infty} \int_A \frac{g_1(a_0) g_1^*(A)}{A - a_0} i(\sqrt{A} + \sqrt{a_0}) dA \left[e^{-ix(\sqrt{A} + \sqrt{a_0})} - e^{ix(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})} \right] \\ &= \lim_{X \rightarrow \infty} 4g_1(a_0) g_1^*(a_0) \sqrt{a_0} \int_{a_0 - \eta}^{a_0 + \eta} \frac{\sin X(\sqrt{A} - \sqrt{a_0})}{A - a_0} dA \\ &= 4|g_1(a_0)|^2 \sqrt{a_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \varrho}{\varrho} d\varrho = 4\pi |g_1(a_0)|^2 \sqrt{a_0} \end{aligned}$$

Warunek normalizacji jest

$$4\pi |g_1(a_0)|^2 \sqrt{a_0} = 1,$$

skąd

$$(47) \quad g_1(a_0) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{a_0}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{2a}}$$

Analogicznie znajdziemy, że czynnik normalizacyjny dla funkcji $u_3(z)$ jest

$$(48) \quad |g_3(\lambda)| = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{2\gamma}}$$

Zatem dla $y > \frac{\beta^2}{a}$ normalizowana całka naszego zagadnienia ma, według wzorów (15') i (31), postać

$$(49) \quad \psi(x, y, z, \lambda) = \frac{1}{4\pi^4} \frac{\sin \frac{\pi}{3}}{\beta} \sqrt{\frac{\lambda^3}{8\alpha\beta\gamma}} \frac{1 + \Phi(\lambda)}{J_{\frac{1}{3}}\left(\frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda}\right) + J_{-\frac{1}{3}}\left(\frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda}\right)} \\ ik(\alpha x + \gamma z) \sqrt{\alpha y - \beta^2} K_{\frac{1}{3}} \left[\frac{4\pi}{3a\lambda} (\sqrt{\alpha y - \beta^2})^3 \right].$$

§ 3. Gęstość naboju elektrycznego i gęstość prądu dla obszaru $y > \frac{\beta^2}{a}$.

Według klasycznej elektrodynamiki w przestrzeni, odpowiadającej $y > \frac{\beta^2}{a}$, gęstość naboju elektrycznego i gęstość prądu powinny być równe zeru. Już dla $y = \frac{\beta^2}{a}$ elektron zostaje zupełnie zahamowany przez pole, a następnie odrzucony. Jednakże według mechaniki falowej, o ile weźmiemy elektron, którego liczba falowa jest zawarta między k i $k + \Delta k$, to istnieje skończone prawdopodobieństwo, że elektron ten znajduje się w elemencie objętości $\Delta \tau$ w rozpatrywanym przez nas obszarze¹⁾.

Opierając się na znalezionym poprzednio wyrażeniu (49), możemy wyliczyć to prawdopodobieństwo. Jest ono dane przez wyrażenie

$$(50) \quad \psi \psi^* \alpha^2 \beta^2 \gamma^2 \Delta \tau [\Delta(k^2)]^3,$$

jak łatwo się przekonać odwołując się do definicji, podanych na początku § 2, biorąc pod uwagę, iż energjom elektronu odpowiadają dla funkcji $u_1(x)$, $u_2(x)$ i $u_3(x)$ odpowiednio wyrażenia $k^2\alpha^2$, $k^2\beta^2$ i $k^2\gamma^2$. Prawdopodobieństwo to możemy inaczej napisać w postaci

$$(50') \quad \Delta P = \psi \psi^* 8k^3 (\alpha\beta\gamma)^2 (\Delta k)^3 \Delta \tau,$$

co, według wzorów (49) i (16), jest równe

$$(51) \quad \frac{1}{2\pi^5} \frac{\alpha\gamma}{\beta} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{3}}{3} \frac{4(\alpha y - \beta^2) K_{\frac{1}{3}}^2 \left[\frac{4\pi}{3a\lambda} (\sqrt{\alpha y - \beta^2})^3 \right]}{\left[J_{\frac{1}{3}}(x) + J_{-\frac{1}{3}}(x) \right]^2 + \left[J_{\frac{2}{3}}(x) - J_{-\frac{2}{3}}(x) \right]^2} (\Delta k)^3 \Delta \tau,$$

gdzie $x = \frac{4\pi\beta^3}{3a\lambda}$.

¹⁾ W obszarze tym energia kinetyczna elektronu jest ujemna, jednakże, jak zwrócił uwagę prof. Heisenberg, o ile zechcemy w jakikolwiek sposób stwierdzić przez pomiar obecność elektronu w tym obszarze, to, jak można wykazać, musimy zawsze, dzięki zakłóceniu pomiarowemu, udzielić elektronowi tyle energii, że jego energia kinetyczna staje się dodatnia. W ten sposób paradoks elektronu o energii kinetycznej ujemnej znika z punktu widzenia fizyka doświadczalnego.

Ze względu na to, że λ jest zwykle rzędu wielkości 10^{-7} — 10^{-8} cm, argument $K_{\frac{1}{3}}$ posiada wartość bardzo dużą tak, że możemy zastosować wyrażenie asymptotyczne (32). Mamy wówczas

$$(52) \quad \Delta P = \frac{\alpha \gamma}{\beta} \frac{1}{\pi^2} \frac{9a\lambda}{4} \frac{1}{\sqrt{ay - \beta^2}} Q(\lambda) e^{-\frac{8\pi(\sqrt{ay - \beta^2})^3}{3a\lambda}} (\Delta k)^3 \Delta \tau,$$

gdzie znaczenie $Q(\lambda)$ jest widoczne z (51).

Jak widzimy, prawdopodobieństwo znalezione spada bardzo szybko w miarę oddalania się od płaszczyzny granicznej ze względu na dużą wartość czynnika $\frac{8\pi}{3a\lambda}$.

O szybkości spadku decyduje czynnik $a\lambda$, czyli iloczyn natężenia pola przez długość fali elektronowej. Dostrzegalną gęstość ładunku mamy tylko w warstewce o grubości $a\lambda$; przy bardzo silnych polach grubość ta, o ile stosujemy elektrony powolne, może sięgać jednego mikrona. Prawdopodobna gęstość naboju jest równa $-e \frac{\Delta P}{\Delta \tau}$. Zupełnie podobnie możemy obliczyć prawdopodobną gęstość prądu dla $y > \frac{\beta^2}{a}$, to znaczy prawdopodobieństwo, że elektron w ciągu jednostki czasu przejdzie przez jednostkową powierzchnię, prostopadłą do kierunku, wziętego pod uwagę.

Zgodnie z definicją, gęstość prądu jest

$$(53) \quad S = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} (\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi) 8k^3 (\alpha\beta\gamma)^2 (\Delta k)^3,$$

stąd

$$(54) \quad S_x = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) 8k^3 (\alpha\beta\gamma)^2 (\Delta k)^3,$$

ale z wyrażenia (49) mamy $\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{2\pi i \alpha}{\lambda} \psi$, a zatem

$$(55) \quad S_x = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} \frac{-4\pi i \alpha}{\lambda} \psi \psi^* 8k^3 (\alpha\beta\gamma)^2 (\Delta k)^3 \\ = -\frac{eh}{m} \frac{\alpha}{\lambda} \frac{\Delta P}{\Delta \tau} = -\frac{eh}{m} \frac{\alpha}{h} \frac{mv}{h} \frac{\Delta P}{\Delta \tau} = -e \frac{\Delta P}{\Delta \tau} v \alpha,$$

co jest w zgodzie ze zwykłą definicją gęstości prądu (znak minus jest w związku z ujemnym nabojem elektronu). Podobnie znajdziemy $S_x = -e \frac{\Delta P}{\Delta \tau} v \gamma$. Jednakże przy obliczaniu S_y musimy zauważyć, że w tym przypadku $\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial y}$ ma wartość rzeczywistą, ponieważ zależność ψ od y jest dana

przez rzeczywistą funkcję y . Wobec tego

$$\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} = \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial y}$$

i $S_y = 0$.

Widzimy zatem, że nad płaszczyzną $y = \frac{\beta^2}{a}$ mamy tylko prąd równoległy do tej płaszczyzny, którego natężenie spada według tego samego prawa, co i gęstość naboju.

Stosunki, znalezione tutaj, przypominają całkowite odbicie fal elektromagnetycznych, gdzie spotykamy po stronie ośrodka mniej łamliwego strumień energii równoległy do powierzchni granicznej, którego natężenie spada w miarę oddalania się od tej powierzchni. Prawo spadku jest typu

$e^{-\frac{kx}{\lambda}}$, a więc szybkość spadku zależy od długości fali.

Streszczenie wyników.

1. Znaleziono funkcję falową ψ , odpowiadającą elektronowi, poruszającemu się w polu elektrycznym jednorodnym, skierowanym wzdłuż osi y . Elektron porusza się w kierunku, tworzącym kąty mniejsze od 90° z dodatnimi kierunkami osi x , y i z . Pole rozciąga się od $y = 0$ do $y = \infty$. Funkcja ta różni się od podanej przez Breita, który popełnił błąd rachunkowy.

2. Obliczono różnicę faz fali padającej i odbitej dla różnych prędkości elektronów padających.

3. Znaleziono, stosując metodę E. Fuesa, spólczynniki normalizacyjne dla funkcji ψ w zależności od energii elektronu.

4. Obliczono gęstość naboju elektrycznego i gęstość prądu w obszarze, w którym prędkość elektronu w kierunku osi y staje się urojona.

Na zakończenie pragnę podziękować Dr. C. Eckartowi za łaskawe przejrzanie tej pracy i cenne uwagi.

Literatura.

- 1) Kennard, ZS. f. Phys. 44, 326, 1927.
- 2) Darwin, Proc. Roy. Soc. A 117, 258, 1927.
- 3) Breit, Phys. Rev. 32, 273, 1928.
- 4) Watson, Theory of Bessel functions, str. 77.
- 5) Watson, Theory of Bessel functions, str. 78.
- 6) Dinnik, Archiv f. Math. u. Phys. 18, 337, 1911.
- 7) Weyl, Math. Ann. 68, 220, 1910.
- 8) Fues, Ann. der Phys. 81, 422, 1926.
- 9) Oppenheimer, ZS. f. Phys. 41, 268, 1927.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago.

Rękopis otrzymany d. 5 września 1929.

A. Soltan.

Nowy model lampy rtęciowej.

Nouvelle lampe à arc de mercure.

Sommaire.

L'auteur décrit un nouveau modèle de lampe à arc de mercure de construction très simple et brûlant dans un tube capillaire (*I*, fig. 1 et 2). L'arc fonctionne sous une tension de 110 volts ou plus et avec un courant de 0,15 à 0,25 ampères. On l'allume en chauffant le tube capillaire.

L'arc forme une source de lumière presque linéaire d'un bon rendement énergétique et de très grande brillance. De plus, grâce aux étranglements *A* et *B* (diamètres de l'ordre de 0,1 mm), il brûle d'une façon tout à fait continue, ce qui n'est pas le cas d'autres arcs du même type employés jusqu'à présent qui fonctionnent d'une manière intermittente, s'éteignant et s'allumant plusieurs fois par seconde.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 18 septembre 1929.

Często używanym typem lamp rtęciowych są t. zw. lampy kapilarne w których luk rtęciowy wytwarzamy wewnątrz kapilary kwarcowej. Lampy tego typu posiadają jednak sporą wadę, działają mianowicie w sposób przerywany: rtęć jest w stałym ruchu, przyczem huk zapala się i gaśnie kilka razy na sekundę.

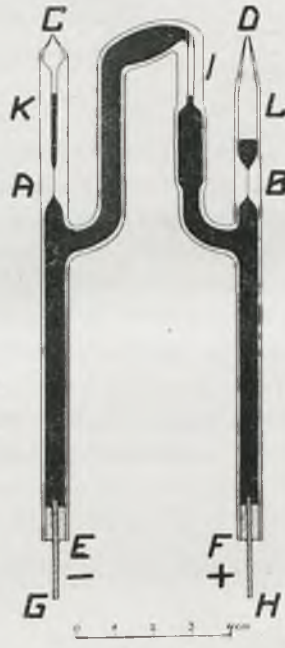
Liczne zastosowania, które takie lampy mieć mogą, skłoniły nas do zbudowania lampy kapilarnej, działającej bez drgań, i o konstrukcji możliwie prostej.

Dwa warjanty takiej lampy przedstawione są na rys. 1 i 2. Wspomniane drgania zostały całkowicie usunięte przez wykorzystanie tarcia wewnętrznego rtęci w przewężeniach *A* i *B* (średnica około 0,1 mm).

Napełnienie lampy rtęcią odbywa się w następujący sposób. Przygotowujemy rurkę z kwarcu, jak wskazują rysunki (z zalutowanymi końcami rurek *C* i *D*), odwracamy ją i wlewamy rtęć przez końce rurek *E* i *F*, które oba są początkowo otwarte. Wygrzewamy następnie całą rurkę do temperatury paruset stopni podobnie, jak się to czyni z manometrami rtęciowymi. Wprowadzamy elektrody żelazne *G* i *H* i zalewamy piceiną lub innym kitem. Odwracamy lampę i odcinamy zalutowane końce rurek *C* i *D*. Ogrzewamy wreszcie palnikiem część *I* tak silnie, by parę centymetrów sześciennych rtęci wypłynęło przez otwory *C* i *D*.



Rys. 1.



Rys. 2.

Lampa jest wówczas gotowa do użytku; włączamy stałe napięcie 110 voltów (lub więcej) wraz z oporem nie mniejszym od 120 ohmów. Łuk wytwarza się w kapilarze przy podgrzaniu jej palnikiem.

Tego typu lampa pali się nadzwyczaj równo, zużywając od 0,15 do 0,25 amperów zależnie od grubości kapilary *I*. Dzięki rozszerzeniu, otaczającym tę kapilarę, łuk nie przesuwają się wzdłuż rurki. Wydajność energetyczna lampy takiej jest wyższa od wydajności zwykłych lamp rtęciowych, gdyż cały niemal spadek napięcia przypada na lampę. Ze względu na dużą gęstość prądu, blask jej jest bardzo silny.

Lampa, przedstawiona na rys. 1, daje linjowe źródło światła poziome, zaś lampa na rys. 2 także źródło pionowe. Różnica średnic rurek K i L , którą widać na rys. 2, ma na celu wywołanie różnicy poziomów rtęci w tychże rurkach już w chwili zapalania łuku; ta różnica poziomów jest konieczna ze względu na różnicę poziomów rtęci w przewężeniu I .

Spełnię miły obowiązek, dziękując p. Profesorowi S. Pińkowskiemu za pozwolenie wykonania tych prób oraz za udzielone mi cenne rady.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 18 września 1929.

W. Kapuściński i A. Jabłoński.

O nośnikach pasm absorpcji i fluorescencji pary kadmu¹⁾.

Über die Träger der im Cadmiumdampf beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden²⁾.

Zusammenfassung.

Die Arbeiten von Franck und Grottrian³⁾, Koernicke⁴⁾ und Lord Rayleigh⁵⁾ führten übereinstimmend zu dem Resultat, dass die Dissoziationsarbeit der Quecksilbermoleküle Hg_2 den Wert von etwa 1 kcal/Mol hat. Im Falle des Cadmiumdampfes könnte man einen Wert von der gleichen Grössenordnung erwarten. Die Anwendung der spektralen Methoden (Bestimmung der Konvergenzstelle der ultravioletten Absorptions- und Fluoreszenzbanden, sowie des Anregungsgebietes der Resonanzlinie 3261 \AA ($1^1S_0 - 2^3P_1$), ergab hier jedoch den Wert von 23 kcal/Mol⁶⁾. Zu derselben Grössenordnung (etwa 17 kcal/Mol) gelangte später Mrozowski⁷⁾ auch für den Fall der Quecksilbermoleküle.

Die Zuordnung der erwähnten Cadmiumbanden dem Cd_2 -Molekül wurde neuerdings durch einige Experimente von Walter und Barratt⁸⁾ in Zweifel gestellt. Diese Forscher haben nämlich beobachtet,

1) Praca niniejsza została ogłoszona również w ZS. f. Phys. 57, 692, 1929.

2) Die vorliegende Mitteilung erschien auch in der ZS. f. Phys. 57, 692, 1929.

3) ZS. f. techn. Phys. 3, 194, 1922.

4) ZS. f. Phys. 33, 219, 1925.

5) Proc. Roy. Soc. (A), 116, 702, 1927.

6) A. Jabłoński, Bull. Acad. Pol., 163, 1928 und C. R. Soc. Pol. de Phys. III, 357, 1928.

7) ZS. f. Phys. 50, 657, 1928; ebenda, 55, 338, 1929; C. R. Soc. Pol. de Phys. IV, 221, 1929.

8) Proc. Roy. Soc. (A), 122, 201, 1929.

dass die genannten Absorptionsbanden 2820 bis 2590 Å stärker auftreten, wenn das Cadmium durch *Cd*-Oxyd verunreinigt war, als in reinem Cadmiumdampf. Dies lässt sie die Vermutung aussprechen, die erwähnten Banden könnten dem Cadmiumoxyd zuzuschreiben sein.

Gegen diese Vermutung sprechen aber manche Gründe, u. a. der Umstand, dass diese Banden praktisch eine Umkehr der v. d. Lingerschen Fluoreszenzbanden sind, die in den sorgfältigsten vorbereiteten Fluoreszenzgefäßen, wo die Anwesenheit des Oxyds beinahe ausgeschlossen erscheint, kräftig auftreten.

Wegen der Wichtigkeit der Frage nach dem Träger der erwähnten Banden, haben wir unternommen, die Absorption des Cadmiumoxyds direkt zu untersuchen.

Das Cadmiumoxyd, durch Verbrennung des Metalls im Sauerstoffstrom erhalten, wurde in ein vorher sorgfältig evakuiertes und ausgeglühtes 60 cm langes Absorptionsrohr aus Quarz gebracht. Als Lichtquelle für die Aufnahmen des Absorptionsspektrums diente ein brennendes Magnesiumband; die Dispersion des benutzten Spektrographen betrug in der untersuchten Gegend ca 9 Å/mm. — Es ergab sich nun eindeutig, dass auf einer Reihe von Aufnahmen bei den Temperaturen von etwa 500° C bis 800° C jede Spur einer Bandenabsorption in dem Gebiete 2820 bis 2590 Å fehlte ¹⁾. (Die Versuchsbedingungen waren vollkommen dieselben, wie bei den *Cd*-Dampf-Absorptionsversuchen ²⁾).

Wäre die Vermutung von Walter und Barratt richtig, so müsste man doch bei unseren Versuchen eine Verstärkung der in reinem *Cd*-Dampf beobachteten Banden erwarten. Da das aber nicht der Fall ist, kann man die untersuchten Banden nicht den *CdO*-Molekülen zuschreiben. Dies beseitigt ein wichtiges Bedenken gegen den aus den spektralen Daten erhaltenen Wert der Dissoziationsarbeit der *Cd*₂-Moleküle.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 19. September 1929.

¹⁾ Im Absorptionsspektrum erschien nur die im Vergleich mit der Absorption des reinen Cadmiumdampfes sehr geschwächte *Cd*-Resonanzlinie 3261 Å, sowie eine Gruppe von vier schwachen, schmalen Absorptionsbanden (von Mohler und Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. 15, 74, 1927, als „Gruppe VI“ bezeichnet) und eine Spur der Linie bei 2768,5 Å (Thalliumabsorptionslinie 2768 Å?).

²⁾ A. Jabłoński, l. c.

Dzięki badaniom Francka i Grotriana¹⁾, Koernickego²⁾ oraz lorda Rayleigha³⁾, wydawało się rzeczą ustaloną, iż wartość pracy dysocjacji cząsteczki rtęci Hg_2 wynosi około 1 kcal/mol. Przez analogję można było oczekiwać, iż w przypadku pary kadmu wartość pracy dysocjacji cząsteczek Cd_2 będzie tegoż samego rzędu wielkości. Jednakże z danych widmowych uzyskano liczbę znacznie większą, a mianowicie około 23 kcal/mol⁴⁾; zbliżoną wartość (ok. 17 kcal/mol) otrzymał również Mrozowski⁵⁾ w przypadku rtęci.

W notatce niniejszej zajmiemy się rozpatrzeniem niektórych nowszych publikacyj, dotyczących zagadnienia pracy dysocjacji pary kadmu i natury nośników jej pasm absorbcyjnych oraz opisem związanych z tą ostatnią kwestją nowych doświadczeń. Przypomnijmy przedewszystkiem pokrótce, jakie dane przemawiają za podaną wyżej wartością pracy dysocjacji cząsteczek kadmu.

Granica długofalowa obszaru wzbudzenia optycznego prążka rezonansowego $Cd\ 3261\ \text{\AA}$ ($1^1S_0 - 2^3P_1$) przypada (w temperaturze 600°C) pomiędzy 2410 i 2573 \AA , jak to wykazały doświadczenia z monochromatycznym wzbudzaniem fluorescencji pary kadmu. W tym samym przedziale leży również ekstrapolowana granica serji pasm absorbcji i fluorescencji⁶⁾ (układ $Cd\ II$)⁷⁾. Fakt ten wytłumaczyć można w prosty sposób, podobnie jak w innych analogicznych przypadkach⁸⁾, zakładając, że dzięki pochłonięciu fotonu o $\lambda < 2560\ \text{\AA}$ przez cząsteczkę Cd_2 w normalnym stanie elektronowym, następuje jej dysocjacja na atom niewzbudzony oraz na wzbudzony do stanu 2^3P_1 , przyczem ewentualna nadwyżka energii zamienia się w energję kinetyczną obu atomów. Różnica energii, odpowiadających granicy zbiczności układu pasm i prążkowi rezonansowemu 3261 \AA , daje wprost energję dysocjacji normalnej cząsteczki Cd_2 (około 23 kcal/mol).

W ostatnich jednak czasach ukazały się prace J. G. Winansa⁹⁾ w których próbuje on związać energję dysocjacji cząsteczki Cd_2 z różnicą energii, odpowiadających pasmu absorbcyjnemu 2212 \AA oraz prążkowi rezonansowemu 2289 \AA ($1^1S_0 - 2^1P$); przy tem przypuszczeniu otrzymuje

¹⁾ ZS. f. techn. Phys. 3, 194, 1922.

²⁾ ZS. f. Phys. 33, 219, 1925.

³⁾ Proc. Roy. Soc. (A), 116, 702, 1927.

⁴⁾ A. Jabłoński, Bull. Acad. Pol., 163, 1928 i Spr. i Pr. P. T. F. III, 357, 1928.

⁵⁾ ZS. f. Phys. 50, 657, 1928; tamże, 55, 338, 1929; Spr. i Pr. P. T. F. IV, 221, 1929.

⁶⁾ A. Jabłoński, l. c.

⁷⁾ Układ pasm fluorescencji $Cd\ II$ (Kapuściński, Bull. Acad. Pol. 10 A, 1, 1927; Spr. i Pr. P. T. F. zes. VIII, 5, 1927) jest prostem odwróceniem układu pasm absorbcji; można to wytłumaczyć wpływem zderzeń (por. przypisek 4).

⁸⁾ H. Sponer, Ergebn. der exakt. Naturwiss. 6, 75, 1927.

⁹⁾ Nature, 123, 279, 1929 i Phil. Mag. 7, 555, 1929.

on na pracę dysocjacji Cd_2 wartość 4,7 kcal/mol, a więc liczbę tego samego rzędu wielkości, co wyznaczona przez Koernickego dla Hg_2 (1,4 kcal/mol). Należy jednak zaznaczyć, że podane przez Winansa przyporządkowanie poziomów energetycznych cząsteczki Cd_2 ma charakter bardzo hypotetyczny; ponadto nie uwzględnia on zupełnie w swych rozważaniach wspomnianego wyżej faktu schodzenia się granicy wzbudzenia prążka 3261 Å z granicą zbieżności pasm van der Lingena: faktu, który, naszym zdaniem, posiada znaczenie zasadnicze dla interpretacji zjawisk absorpcji i fluorescencji pary kadmu. Pasmom v. d. Lingena przypisuje Winans naturę quasi-cząsteczkową; możnaby raczej przypuścić, iż są to zwykłe, rotacyjnie nie skwantowane pasma, emitowane przez cząsteczki w stanie predysocjacji (por. V. Henri i F. Wolff, Journ. de Phys. 10, 81, 1929). Wydaje się zresztą rzeczą możliwą, iż w parze kadmu istnieją dwa rodzaje cząsteczek Cd_2 o bardzo różnych energjach dysocjacji, różniące się wzajemnem ustawieniem momentów magnetycznych elektronów, — podobnie, jak to podają Henri i Wolff dla przypadku cząsteczek N_2 .

Z poglądem na pasma absorpcji¹⁾ i fluorescencji pary kadmu, położone w obszarze 2820—2590 Å, jako należące do cząsteczek Cd_2 , zdawały się być w sprzeczności wyniki niedawno ogłoszonych doświadczeń Waltera i Barratta²⁾. Badacze ci stwierdzili mianowicie, iż wspomniane pasma absorpcji występują z większem natężeniem, gdy kadm użyty był zanieczyszczony tlenkiem CdO , niż w czystej parze kadmu; wobec tego wyrażają oni przypuszczenie, że pasma te mogłyby należeć do cząsteczek tlenku kadmu.

Istnieją jednak ważkie dane, przemawiające przeciw temu przypuszczeniu. Wspomniane pasma absorpcyjne są, praktycznie biorąc, prostem odwróceniem pasm fluorescencji v. d. Lingena, które występują z wielkiem natężeniem przy użyciu najstaranniej przygotowanych naczynek fluorescencyjnych, gdzie obecność tlenku kadmu jest niemal całkowicie wykluczona. Jedną z fotografii widma absorpcji wykonano przy użyciu rury, jak później stwierdzono, pękniętej, wskutek czego metal uległ był utlenieniu; okazało się, iż pasma absorpcji znikły wówczas w zupełności. — Zresztą i Winans uważa pogląd Waltera i Barratta za niedostatecznie przekonywający i przepisuje rozważane pasma cząsteczkom Cd_2 .

Zagadnienie, jaka jest natura nośników tych pasm, posiada oczywiście znaczenie zasadnicze dla opartych na ich analizie wniosków, dotyczących pracy dysocjacji cząsteczek kadmu. Dlatego też wydawało się rzeczą pożą-

¹⁾ F. L. Mohler i H. R. Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. 15, 74, 1927; A. Jabłoński, l. c.

²⁾ Proc. Roy. Soc. (A), 122., 201 1929.

daną zbadanie tej kwestji na drodze możliwie bezpośredniej. W tym celu podjęto próbę zbadania absorbcji czystego tlenu kadmu.

Tlenek kadmu otrzymano przez spalenie metalicznego kadmu w strumieniu tlenu w rurze kwarcowej; tlenek osiadał w postaci subtelnego proszku w kolbie, nałożonej na koniec rury. Do kwarcowej rury absorbcyjnej długości około 60 cm, uprzednio bardzo silnie wyżarzonej w próżni, wprowadzono 1 do 2 gramów tlenu, poczem przyłączono ją ponownie do aparatury próżniowej. Przy ogrzewaniu rury absorbcyjnej do temperatury 600° — 650° C, można było spostrzec w częściach zimniejszych aparatury silny nalot kadmu metalicznego, co wskazuje na wyraźną dysocjację CdO ; w tych warunkach nie można było jednak stwierdzić śladów destylacji tlenu. Po odlutowaniu rury absorbcyjnej od pomp, umieszczono ją w odpowiednim piecu elektrycznym i przepuszczono przez nią wiązkę światła płonącej wstęgi magnezowej. Kilkuminutowe naświetlenie wystarczało do otrzymania dostatecznego zaczernienia kliszy przy użyciu spektrografu kwarcowego o dyspersji około $9 \text{ \AA}/\text{mm}$.

Z całego szeregu spektrogramów wynika w sposób stanowczy brak, w zakresie temperatur od 500° do 800° C, w dziedzinie widmowej 2820 — 2600 \AA nawet śladów absorbcji pasmowej¹⁾. [Warunki doświadczeń były tu identyczne ze stosowanymi poprzednio przy badaniu absorbcji pary kadmu (A. Jabłoński, l. c.)].

Gdyby przypuszczenie Waltera i Barratta było słuszne, należałoby oczywiście spodziewać się w naszych doświadczeniach, wzmocnienia pasm, obserwowanych w czystej parze kadmu. Ponieważ tak nie jest, niepodobna przypisywać omawianych pasm cząsteczkom CdO .

Wynik ten usuwa poważny zarzut, który możnaby wysunąć przeciw wartości pracy dysocjacji cząsteczki Cd_2 , wyznaczonej z danych widmowych.

Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskiemu składamy na tem miejscu serdeczne podziękowania za zainteresowanie się tą pracą i za okazaną nam zawsze życzliwość.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymał d. 19 września 1920.

¹⁾ W widmie absorbcyjnym zaobserwowano w temp. 580° C jedynie słaby prążek rezonansowy kadmu 3261 \AA ; prążek ten pozostawał bardzo wąski nawet w temperaturze 780° C, gdy w nasyconej czystej parze osiąga on w tej temperaturze szerokość do 100 \AA (por. A. Jabłoński, l. c.). Oprócz tego, pomiędzy 3250 a 3222 \AA wystąpiły, przy 780° C, 4 słabe, wąskie pasemka absorbcyjne (oznaczone przez Mohlera i Moore'a, l. c., jako „Grupa VI”), oraz słaby prążek przy $2768,5 \text{ \AA}$ (prawdopodobnie jest to prążek absorbcyjny talu 2768 \AA).

Mieczysław Wolfke.

Rola przypadku w zjawiskach promieniotwórczych¹⁾.

Sur le rôle du hasard dans les phénomènes radioactifs.

Sommaire.

Dans la note ci-dessous, l'auteur donne une nouvelle interprétation des lois de transformation des atomes radioactifs. On admet actuellement que la transformation d'un atome est un phénomène de hasard, que la probabilité d'une telle transformation est constante pendant toute la vie de l'atome et qu'elle ne dépend pas de son passé. L'auteur démontre qu'on peut arriver aux mêmes lois de transformation des atomes en supposant que le rôle du hasard ne se borne qu'à l'état initial de chaque atome, après quoi cet atome suit rigoureusement les lois de causalité.

Manuscrit reçu le 26 octobre 1929.

W ostatnich latach z teorii kwantów wyłoniło się zasadnicze zagadnienie teorjopoznawcze przyczynowości i determinizmu w zjawiskach fizycznych. W dyskusji nad rolą przypadku w tych zjawiskach często wysuwana jest, jako typowy przykład, przypadkowość rozpadu promieniotwórczego. Według ogólnie uznanej dziś interpretacji przyjmuje się, że rozpad promieniotwórczy jest katastrofą, zachodzącą wewnątrz jądra atomu bez żadnych wpływów zewnętrznych, której prawdopodobieństwo zajścia jest w każdej chwili egzystencji danego atomu stałe, niezależne od poprzednich jego losów. Takie ujęcie zjawiska promieniotwórczego wychodzi poniekąd poza granice klasycznych teoryj statystycznych. Z punktu widzenia tych

¹⁾ Referowane d. 16. IX. 1929 na V Zjeździe Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego.

teoryj, opartych na ścisłym zachowaniu prawa przyczynowości, rola przypadku w układzie zamkniętym, jakim jest według dzisiejszego stanu wiedzy jądro atomu, sprowadza się jedynie do przypadkowego normowania warunków początkowych danego układu, poczem już przechodzi on dalsze swe stadia w sposób ściśle określony przez prawa nim rządzące.

W niniejszej rozprawie wykażę, że i w zjawiskach rozpadu promieniotwórczego jest możliwa tego rodzaju klasyczna interpretacja, w której przypadek nie działa przez cały okres egzystencji jądra danego atomu promieniotwórczego, a jedynie w chwili jego powstawania.

Prawo rozpadu promieniotwórczego substancji jednolitej daje się wyrazić następującym równaniem:

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n, \quad (1)$$

gdzie n oznacza liczbę atomów, w danej chwili, a λ jest stałą rozpadu danej substancji promieniotwórczej.

Odpowiednio do wyżej wyrażonego stanowiska zakładamy, że każdy z atomów posiada pewien okres trwania T , zależny od początkowych warunków jego powstania. Wpływ przypadku na te warunki uwzględniamy w ten sposób, że zakładamy pewną, na razie bliżej niewyznaczoną, funkcję $g(T)$ rozkładu okresów trwania na poszczególne indywidua atomów. Funkcję tę określamy, zakładając, że z liczby

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \quad (2)$$

atomów, które powstały w czasie dt_0 pomiędzy t_0 i $t_0 + dt_0$,

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot g(T) \cdot dT \quad (3)$$

poszczególnych atomów rozpadnie się w okresie późniejszym dT pomiędzy $t_0 + T$ i $t_0 + T + dT$. Funkcja $\Phi(t_0)$ jest przytem zupełnie dowolna i określa ona niejako tę mieszaninę atomów danej substancji promieniotwórczej, którą rozważamy.

Zadanie nasze polega na znalezieniu takiej funkcji rozkładu okresów trwania $g(T)$, aby niezależnie od wyboru funkcji $\Phi(t_0)$, czyli dla każdej dowolnej mieszaniny atomów pewnej jednolitej substancji promieniotwórczej, równanie podstawowe rozpadu (1) było spełnione.

Dla rozwiązania tego zagadnienia obliczymy przedewszystkiem ilość n atomów egzystujących jeszcze w danej mieszaninie w chwili t .

Stosownie do naszego założenia (2) do chwili t powstało w mieszaninie ogółem

$$\int_0^{t_0=t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \quad (4)$$

atomów. Z tej liczby rozpadły się już wszystkie te atomy, których okres trwania T był mniejszy od czasu, jaki dzieli chwilę ich powstania t_0 od chwili obecnej t ; dla których zatem jest spełniony warunek:

$$T \leq t - t_0.$$

Wobec tego całkowita liczba atomów, które się w rozważanej mieszaninie do chwili obecnej rozpadły, wyrazi się całką:

$$\int_0^{t_0=t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \int_0^{T=t-t_0} g(T) \cdot dT. \quad (5)$$

Stąd otrzymamy całkowitą ilość atomów egzystujących w chwili t , odejmując od wyrażenia (4) wielkość (5). Po prostym przekształceniu będzie:

$$n = \int_0^{t_0=t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \left\{ 1 - \int_0^{T=t-t_0} g(T) \cdot dT \right\}. \quad (6)$$

Następnie musimy obliczyć wielkość $-\frac{dn}{dt}$, t. j. ilość atomów rozpadających się na jednostkę czasu, czyli szybkość rozpadu, w chwili t .

W okresie czasu dt pomiędzy t i $t+dt$ rozpadną się wszystkie te atomy, dla których będzie:

$$T = t - t_0.$$

Według naszego założenia (3) z liczby atomów $\Phi(t_0) \cdot dt_0$ ulegną rozpadowi w chwili t

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot g(t - t_0)$$

atomów na jednostkę czasu. Całkowitz szybkość rozpadu w chwili t otrzymamy zatem z powyższego przez następujące całkowanie:

$$-\frac{dn}{dt} = \int_0^{t_0=t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot g(t - t_0). \quad (7)$$

Wyrażenia (6) i (7) podstawiamy do równania zasadniczego (I) i po prostym przekształceniu otrzymujemy:

$$\int_0^{t_0=t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \left\{ g(t - t_0) - \lambda + \lambda \int_0^{T=t-t_0} g(T) dt \right\} = 0.$$

Równanie powyższe musi być spełnione niezależnie od wyboru dowolnej funkcji $\Phi(t_0)$, jak to było na początku zaznaczone. Ten warunek prowadzi do następującego równania:

$$g(t-t_0) - \lambda + \lambda \int_0^{T=t-t_0} g(T) \cdot dT = 0. \quad (8)$$

Aby z równania tego znaleźć funkcję $g(T)$, różniczkujemy je względem argumentu $T=t-t_0$, co doprowadza do następującego równania różniczkowego:

$$g'(T) + \lambda \cdot g(T) = 0. \quad (9)$$

Całkując równanie (9) z uwzględnieniem równania (8), otrzymamy szukaną funkcję rozkładu okresów trwania atomów promieniotwórczych:

$$g(T) = \lambda \cdot e^{-\lambda T}. \quad (10)$$

Sam fakt, że jest możliwa taka funkcja rozkładu okresów trwania atomów, która niezależnie od wyboru funkcji $\Phi(t_0)$, czyli niezależnie od dowolnie obranej mieszanki atomów danej substancji promieniotwórczej spełnia podstawowe równanie rozpadu promieniotwórczego (1), dowodzi, że ta nowa interpretacja statystyki tego rozpadu jest dopuszczalna.

Wyprowadzona w tej rozprawie funkcja rozkładu okresów trwania atomów promieniotwórczych (10) jest formalnie identyczna z wyrażeniem znanym w teorii prawdopodobieństwa zjawisk promieniotwórczych, różni się jednak zasadniczo swoją treścią fizyczną. W teorii dziś powszechnie przyjętej funkcja (10) jest miarą prawdopodobieństwa, że dany atom promieniotwórczy rozpadnie się bezpośrednio po upływie czasu T od chwili obecnej, niezależnie od jego przeszłości. W nowym zaś ujęciu, tutaj rozwiniętem, funkcja (10) jest miarą prawdopodobieństwa, że dany atom rozpadnie się bezpośrednio po upływie czasu T liczonego od chwili jego powstania. Ta zasadnicza różnica w ujęciu zjawisk rozpadu promieniotwórczego uwidoczni się jeszcze wyraźniej, gdy zwrócimy uwagę na prawdopodobieństwo rozpadu danego atomu promieniotwórczego w dowolnej chwili jego egzystencji. Według dotychczas przyjętej teorii, prawdopodobieństwo to jest stałe i od przeszłości atomu niezależne; w podstawie nowego ujęcia zaś leży założenie, że to prawdopodobieństwo jest przez cały okres trwania atomu równe zeru i dopiero bezpośrednio po upływie określonego czasu T , uwarunkowanego nieznanym nam stanem początkowym atomu, przyjmuje wartość 1, czyli że atom wtedy ulega bezwzględnie rozpadowi.

W związku z temi teoretycznymi wywodami pragnę zwrócić uwagę na następującą okoliczność. Niejednokrotnie próbowano, zawsze dotychczas daremnie, wpływać czynnikami zewnętrznymi na szybkość rozpadu pro-

mieniotwórczego. We wszystkich znanych tego rodzaju doświadczeniach działano na atomy badanej substancji promieniotwórczej już po ich powstaniu. Z przedstawionego w tej rozprawie punktu widzenia wynik dodatni tego rodzaju doświadczeń byłby prawdopodobniejszy, gdyby starano się wpływać na atomy „in statu nascendi” przez zmianę stanu początkowego atomu w chwili jego powstawania.

Rękopis otrzymany d. 26 października 1929.

**Materiały
do polskiego słownictwa
fizycznego**

Materiały do polskiego słownictwa fizycznego.

Słowo wstępne.

Sprawa ustalenia naszego słownictwa fizycznego wysunięta została jako jedno z ważnych zadań Polskiego Towarzystwa Fizycznego już na pierwszym konstytuującym posiedzeniu Towarzystwa. Istotnie bowiem, sprawa ta stała się z biegiem czasu palącą. Ponieważ pojęcia fizyczne używane są w najrozmaitszych działach nauk technicznych, w kołach techników ponadawano nazwy nowe wielu pojęciom, dla których nazwy już istniały i oddawna w literaturze fizycznej były używane. Nowotworzonym i wprowadzanym pojęciom nadawano w różnych ośrodkach naukowych częstokroć różne nazwy. Oczywiście, taki stan rzeczy, pomijając już przykry brak porządku w terminologii, przedewszystkiem źle się odbija na nauczaniu, przy którym niejednokrotnie, w jednej i tej samej uczelni, różni profesorowie używają różnych terminów.

Dążąc do usunięcia tych braków, na IV Zjeździe Fizyków Polskich w Wilnie w r. 1928 Walne Zebranie Polskiego Towarzystwa Fizycznego obrало komisję, złożoną z trzech członków z prawem kooptacji, która miała się zająć sprawą słownictwa. Komisja ustaliła następujący plan działania.

Każdy z jej członków wziął na siebie opracowanie terminów pewnego działu, z którym jego działalność naukowa najwięcej się styka. Zebrany w ten sposób materiał, służący za podstawę do dyskusji, będzie wydrukowany w „Sprawozdaniach i Pracach Polskiego Towarzystwa Fizycznego“ oraz w oddzielnych odbitkach i rozesłany Oddziałom Towarzystwa do rozpatrzenia i dyskusji. Nadesłane uwagi, proponowane uzupełnienia

i zmiany, drukowane będą (ewentualnie w streszczeniu), w kolejnych zeszytach „Sprawozdań“. Na podstawie tak uzyskanego materiału komisja ustali ostatecznie — w porozumieniu z Zarządem Głównym Polskiego Towarzystwa Fizycznego — proponowane przez siebie terminy, poczem przedstawi wnioski do ostatecznego zatwierdzenia na Walnem Zebraniu.

Część pierwszą zebranego materiału, wraz z proponowanemi oznaczeniami, komisja przedkłada obecnie członkom Towarzystwa oraz wszystkim, którzy interesują się tą sprawą, uznając jej ważność, i prosi jak najgorzej o zabieranie głosu w dyskusji. Wszelkie materiały, uwagi i t. p. uprasza się przysyłać na ręce przewodniczącego komisji, prof. M. J e ż e w s k i e g o, Kraków-Podgórze, Akademia Górnicza.

Jan Weysenhoff.

**Projekt terminologii mechaniki punktów materialnych
i brył¹⁾**
(CZĘŚĆ I).

Objaśnienia wstępne.

Projekt niniejszy dopuszcza w niektórych przypadkach używanie dwu równorzędnych terminów technicznych na oznaczenie tego samego pojęcia; zaznacza to łącznik „albo“, stojący pomiędzy takimi terminami. Rozpowszechnione dotychczas terminy techniczne, które projekt niniejszy odrzuca, są uwidocznione kursywą. Gwiazdka * zwraca uwagę na terminy dotychczas ogólnie nie przyjęte. Nowe terminy są oznaczone dwiema gwiazdkami **. Tłumaczenia angielskie i niemieckie (czasem i francuskie) są podawane tylko przy terminach, nie posiadających brzmienia międzynarodowego (¹⁾).

W dalszym ciągu powołuję się na:

Cz. Białobrzeskiego „Wykłady fizyki teor. na Uniw. Warsz.“ (wyd. II, Warszawa 1924),

H. Czopowskiego „Mechanikę teoretyczną“ (tom I, Warszawa 1911),

J. N. Frankego „Mechanikę teoretyczną“ (Warszawa 1889),

Wł. Natanson a „Wstęp do fizyki teoretycznej“ (Warszawa 1890),

Niewęgłowskiego „Kurs mechaniki rozumowej“ (Paryż 1873),

Wł. Natanson a i K. Zakrzewskiego „Naukę fizyki“ (tom I),

A. Witkowskiego „Zasady fizyki“ (tom I, wyd. III, Warszawa 1908).

¹⁾ Projekt ten, nawet w zakresie liter od A do P, nie jest zupełny. Uzupełnienie i drugą część podam w razie, gdyby pierwsza wzbudziła czynne zainteresowanie.

- *Akcja⁽²⁾ (jako całka linjowa pędu); action; Wirkung.
- *Akcja⁽²⁾ (jako siła w zasadzie działania i przeciwdziałania), zast. przez działanie.
- Amplituda (wedł. Witkowskiego: *obszerność drgania*).
- *Bąk; top; Kreisel (*girostat, fryga*).
- Bezwładność; inertia; Trägheit.
- *Bryła⁽³⁾; rigid body; starrer Körper; (wedł. Czopowskiego).
- *Ciało (*doskonałe*) sztywne, zast. przez bryła.
- Ciążenie powszechne albo grawitacja.
- Ciężar; weight; Gewicht.
- Czas drgania, zast. przez półokres drgania.
- **Częstość kątowna⁽⁴⁾ (t. j. liczba drgań w 2π sek.); Frequenz, Kreisfrequenz; pulsation; (wedł. Natansona i Zakrzewskiego poprostu częstość).
- *Częstość (zwykła)⁽⁴⁾ (t. j. liczba drgań w sekundzie); Schwingungszahl, Frequenz; fréquence (termin przyjęty przez elektrotechników: *częstotliwość*).
- Drgania harmoniczne albo proste⁽⁵⁾; harmonic vibrations or oscillations; harmonische Schwingungen (*drgania harmoniczne proste, drgania wahadłowe*).
- Drgania sprzężone; coupled vibrations; gekoppelte Schwingungen.
- Drgania swobodne; free v.; freie Schw.
- Drgania synchroniczne.
- *Drgania wymuszone; forced v.; erzwungene Schw.; (według Witkowskiego i Białobrzeskiego: *podniecane*).
- Drgania zanikające; damped v.; gedämpfte Schw.; (*gasnące, znikające, tłumione*).
- Drgania złożone; composed v.; zusammengesetzte Schw.
- *Droga⁽⁶⁾; distance described, traversed, measured along the path; Weglänge.
- Dyna.
- Dynamika.
- *Działanie⁽²⁾; action; Wirkung (działanie i przeciwdziałanie).
- *Działanie jako całka linjowa pędu, zast. przez akcja.
- *Dzielność (wedł. Witkowskiego), zast. przez moc.
- Elongacja zast. przez odchylenie.
- Energja.
- Energja kinetyczna (dawniej: *cynetyczna*).
- Energja potencjalna (*energja położenia*).
- Faza.

Gram.

Grawitacja albo ciążenie powszechne.

Harmoniczne drgania, zob. drgania harmoniczne.

Hodograf.

Ilość ruchu, zast. przez pęd.

Impuls, zast. przez pęd lub popęd.

Inercja, zast. przez bezwładność.

Kilogram.

Kilogramometr (nie *kilogrammetr*).

Kinetyka.

Kinematyka.

Koń mechaniczny; horse-power; Pferdestärke, Pferdekraft
(*koń parowy, koń motorowy*).

** Kręt (?) albo moment pędu; moment of momentum, angular momentum; Moment der Bewegungsgröße, Impulsmoment, Drehmoment, Drall.

Masa.

Moment bezwładności; moment of inertia; Trägheitsmoment.

* *Moment ilości ruchu*, zast. przez kręt albo moment pędu.

Moment masy.

Moment pary sił; moment of a couple of forces; Kraftmoment.

* *Moment pędu*, albo kręt.

Moment siły; moment of a force; Moment einer Kraft.

Motor albo silnik.

Nutacja (według Frankego: *kolysanie się*).

Odchylenie; elongation; Elongation (wedł. Frankego, Witkowskiego i Natansona; Natanson i Zakrzewski piszą: *wychylenie*).

Oddziaływanie bezwładne albo opór bezwładny; kinetic reaction, force of inertia; Trägheitswiderstand, Trägheitskraft (wedł. Witkowskiego; Białobrzeski pisze: *reakcja kinetyczna, siła bezwładności*).

Okres; period; Periode.

* *Okresowy*, zast. przez *perjodyczny*.

Para sił; couple of forces; Kräftepaar, (wedł. Niewęglowskiego: *dwojan* ⁽⁸⁾).

Pęd; momentum; Bewegungsgröße, Impuls.

Popęd; impulse; Impuls.

Praca; work; Arbeit.

Precesja.

* Prędkość albo prędkość wektorowa⁽⁶⁾; vector velocity, velocity; (Vektor-)Geschwindigkeit (wedł. Natanson a i Zakrzewskiego: *prędkość rozumiana jako wektor*).

* Prędkość skalarna⁽⁶⁾; scalar velocity, speed; Grösse der Geschwindigkeit (*szybkość, chyżość*).

Przemieszczenie; displacement; Verschiebung.

Przyśpieszenie; acceleration; Beschleunigung.

Przyśpieszenie Coriolisa (wedł. Witkowskiego: *przyśpieszenie odśrodkowe złożone*⁽⁹⁾).

Przyśpieszenie unoszenia; acc. of transportation; Führungsbeschleunigung.

Punkt materialny; material point; Massenpunkt.

Przypisy.

(1) Trzymałem się ogólnej zasady, uznawanej przez wszystkich członków komisji językowej Polskiego Towarzystwa Fizycznego, iż nie należy spolszczać „terminów międzynarodowych“, posiadających podobne brzmienie we wszystkich ważniejszych językach zagranicznych, chyba, że 1) już istnieje termin czysto polski, dogodny, rozpowszechniony, obrazowy lub 2) termin międzynarodowy razi w swem polskiem brzmieniu i nie nadaje się do tworzenia słów pochodnych.

(2) Słowo „akcja“ bywa używane w dwu znaczeniach: 1) jako całka linjowa pędu (całka czasowa podwójnej energii kinetycznej), grająca np. rolę w zasadzie najmniejszej akcji i w fizyce atomów, oraz 2) jako siła w III zasadzie Newtona. W tych samych znaczeniach bywa również używane słowo „działanie“. Oba te znaczenia są tak zasadniczo odmienne, że dla uniknięcia zamętu proponuję wyrazu „akcja“ używać tylko w pierwszym znaczeniu (analogicznie do „energja“, „entropja“, które również można określić jako pewne całki), a wyrazu „działanie“ tylko w drugim. Gdy mówimy zatem o działaniu i przeciwdziałaniu, to „działanie“ jest tu pewną siłą, podobnież w określeniu: „siłą nazywamy działanie wzajemne pomiędzy dwoma ciałami...“ i t. p. Nic to chyba nie szkodzi, że w rozpowszechnionych wyrażeniach: „siła działa“, „działanie siły“ i t. p. różniamy niejako siłę od jej działania.

(3) Proponuję (Czopowski) używać słowa „bryła“ (bez bliższych określeń) jako terminu technicznego na *rigid body*, *starrer Körper*, gdyż wyrażenie „ciało doskonale sztywne“ jest nietylko długie, ale stoi w pewnej sprzeczności z wyrażeniami, używanymi w teorii sprężystości. Ciało, którego sztywność jest nieskończenie wielka, nie jest przez to ciałem „do-

skonale sztywnem“, gdyż na unieruchomienie wszystkich części ciała względem siebie, muszą (w ciałach izotropowych), dwa współczynniki sprężystości wzrosnąć do nieskończoności.

(4) Drgania harmoniczne są proporcjonalne do $\cos 2\pi v' t = \cos v t$ (lub $e^{2\pi i v' t} = e^{i v t}$). v' ma prostsze znaczenie fizyczne (jako liczba drgań w jednostce czasu), ale oznaczenie $2\pi v'$ jedną literą ułatwia znacznie pisanie wzorów i rozpowszechnia się coraz bardziej. Należy więc znaleźć odpowiednie nazwy, odróżniające v i v' . W Niemczech, po wielu wahaaniach, rozpowszechnił się obecnie zwyczaj nazywania v' *Frequenz*, a v *Kreisfrequenz*. Wyrażenie „częstość kołowa“ zwraca uwagę na związek pomiędzy drganiem harmonicznym linjowym, a ruchem kołowym, lecz nie uzasadnia ukazania się współczynnika 2π . Zważywszy, że v jest to liczba kątów jednostkowych (w mierze łukowej, t. j. radjanów), przypadających na jednostkę czasu (t. j. pełnych obrotów na 2π jednostek czasu), proponuję nazwać v „częstością kątową“. Równa się ona prędkości kątowej w odpowiednim ruchu po kole.

Z francuska możnaby v nazwać „pulsacją“, ale słowo to, używane np. w astronomii (i medycynie), oznacza tam pewne zjawisko, a nie wielkość, charakteryzującą zjawisko; przytem pulsacja (pomyślmy o kuli naprzemian pęczniającej i kurczącej się) i drganie są to zjawiska pokrewne, ale nie identyczne.

(5) Drgania harmoniczne, t. j. takie, w których wielkość zmienna jest proporcjonalna do $\cos(vt + \theta)$. Tak np. Lord Rayleigh w „*Theory of Sound*“. Często używany dodatek „prosty“ (drgania harmoniczne proste) jest zbyteczny. Drgania harmoniczne = drgania proste.

(6) Punkt poruszający się zakreśla „tor“. Długość mierzona wzdłuż toru nazywa się „drogą“. Pochodna drogi względem czasu jest „prędkością skalarną“, pochodna promienia wędzącego względem czasu — „prędkością (wektorową)“.

(7) Wyrażenie „moment pędu“, szczególnie w zastosowaniu do całej bryły, nie uzmysławia tego, o co chodzi. Gdy mówimy: „moment siły“, mimowoli przychodzi nam na myśl r a m i ę siły i sposób, w jaki z wektora siły tworzymy wektor, zwany momentem siły. Ten obraz jest zbyteczny, gdy mówimy o momencie pędu bryły, który musimy sobie raczej wyobrażać jako pewną całość, jako pęd lub rozmach obrotowy. Dlatego proponuję wprowadzenie nowego terminu technicznego, podkreślającego jego związek z obrotem i poniekąd z pędem (linjowym), a mianowicie: „k r ę t“. Jest to staropolskie słowo, które dzisiaj wyszło z użycia.

W przedmowie do 4-go wydania swego słynnego podręcznika mechaniki technicznej pisze A. F ö p p l: „Die ausführliche Bezeichnung: „statisches Moment der Bewegungsgrösse...“ ist etwas schwerfällig. Um zu

einer kürzeren Fassung zu gelangen, die sich an manchen Stellen als sehr erwünscht herausstellen wird, habe ich dafür in früheren Auflagen das Wort „Drall“ vorgeschlagen, das inzwischen vielfach aufgenommen wurde“. Slovo „Drall“ nie przyjęło się powszechnie, gdyż „Drehimpuls“ jeszcze lepiej łączy w sobie cechy zwięzłości i obrazowości.

⁽⁸⁾ O wyrażeniu „para sił“ pisze N i e w ę ł o w s k i: „Dotąd nazywano ten układ parą sił; nazwisko dziwaczne i niedogodne“.

⁽⁹⁾ Przyśpieszenie Coriolisa nie posiada naogół kierunku odśrodkowego.

M. Jeżewski.

Materiały do słownictwa fizycznego z dziedziny nauki o elektryczności.

Przy poniżej przytoczonych terminach zaznaczono, które z nich nie są zgodne z terminami, przyjętymi przez ogół elektrotechników polskich. Oznaczenia, przyjęte przez Związek Elektrotechników niemieckich zaznaczono znakiem (†).

Q (†) ilość elektryczności albo ładunek; elektrische Ladungsmenge, Ladung; quantité d'électricité, charge; quantity of electricity, charge.

Pole elektryczne, p. elektrostatyczne; elektrisches, elektrostatisches Feld; champ électrique, ch. électrostatique; electric, electrostatic field.

E (†) natężenie pola; Feldstärke; intensité du champ (w Niemczech używają na oznaczenie natężenia pola litery E gotyckiej).

P potencjał elektrostatyczny; elektrostatisches Potential; potentiel électrostatique; electric potential.

U (†) napięcie; Spannung; tension; tension.

V (†) wolt; Volt; volt.

mV (†) miliwolt; Millivolt; millivolt.

μV (†) mikrowolt; Mikrovolt; microvolt.

d gęstość powierzchniowa elektryczności; Oberflächendichte; densité superficielle; density by surface.

C (†) pojemność elektryczna; Kapazität; capacité; capacity.

F (†) farad; Farad; farad.

μF (†) mikrofarad; Mikrofarad; microfarad.

ϵ stała dielektryczna; Dielektrizitätskonstante; constante diélectrique; dielectric constant.

Prąd stały; Gleichstrom; courant continu; continuous current.

Prąd zmienny; Wechselstrom; courant alternatif; alternative current.

Prąd konwekcyjny; Konvektionsstrom; courant de convection; convection current.

Prąd dielektryczny ($\frac{1}{4\pi c} \frac{d({}_s\bar{E})}{dt}$, A. Witkowski nazywa go prądem dielektrycznym lub prądem Maxwella), *prąd przesunięcia*; Verschiebungsstrom; courant de déplacement; displacement current.

J (†) natężenie prądu; Stromstärke; intensité du courant; current strength.

A (†) amper; Ampere; ampère.

mA (†) miliamper; Milliampere; milliampère.

μ A (†) mikroamper; Mikroampere; microampère.

N (†) moc prądu; elektrische Leistung; puissance du courant.

W (†) wat; Watt; watt; watt.

kW (†) kilowat; Kilowatt; kilowatt.

Wh (†) watogodzina; Wattstunde; wattheure.

kWh (†) kilowatgodzina; Kilowattstunde; kilowattheure.

Napięcie międzybiegunowe (termin przyjęty przez elektrotechników: *napięcie międzykrańcowe, międzyzaciskowe*); Klemmenspannung; tension aux bornes; terminal potential difference.

Spad potencjału; Potentialgefälle; chute de potentiel; fall of potential.

Spadek napięcia; Spannungsabfall; chute de tension; potential drop.

E (†) siła elektromotoryczna; elektromotorische Kraft; force électromotrice; electromotive force.

R (†) opór elektryczny; elektrischer Widerstand; résistance électrique; electric resistance.

ε (†) opór właściwy; spezifischer Widerstand; résistivité; specific resistance.

κ (†) przewodnictwo właściwe, (termin używany przez elektrotechników: *przewodność właściwa*); Leitvermögen; conductibilité; conductivity.

Prąd jednofazowy; Einphasenstrom; courant monophasé; single phase current.

Prąd trójfazowy; Dreiphasenstrom; courant triphasé; tri-phase current.

Opornica (termin przyjęty przez elektrotechników: *opornik*); Rheostat; rhéostat; rheostat.

Opór omowy; Ohmscher Widerstand.

Ogniwo galwaniczne; galvanisches Element; pile; cell.

Kondensator; Kondensator; condensateur; condenser.

Paramagnetyczny; paramagnetisch; paramagnétique; paramagnetic.

Diamagnetyczny; diamagnetisch; diamagnétique; diamagnetic.

Ferromagnetyczny; ferromagnetisch; ferromagnétique; ferromagnetic.

H (†) natężenie pola magnetycznego; magnetische Feldstärke; intensité du champ magnétique; intensity of magnetic field.

B (†) indukcja magnetyczna; magnetische Induktion; induction magnétique; magnetic induction.

Φ (†) strumień magnetyczny albo strumień indukcji magnetycznej; magnetischer Induktionsfluss; flux magnétique; magnetic flux density.

μ (†) (B/H) przenikliwość magnetyczna; Permeabilität; perméabilité magnétique; magnetic permeability.

k (†) (J/H) podatność magnetyczna albo współczynnik magnetyczny; Suszeptibilität; susceptibilité magnétique; magnetic susceptibility.

J (†) natężenie namagnesowania; Magnetisierungsstärke; intensité d'aimantation; intensity of magnetisation.

Nasylenie magnetyczne; magnetische Sättigung; saturation magnétique; magnetic saturation.

Rozproszenie magnetyczne; magnetische Streuung; fuites (?); dispersion.

Histeresa; Hysteresis; hystérésis; hysteresis.

Galwanometr; Galvanometer; galvanomètre; galvanometer.

Ω (†) om; Ohm; ohm; ohm.

Łączenie szeregowo; Hintereinanderschaltung, Reihenschaltung; montage en série; series-connection.

Łączenie równoległe; Parallelschaltung; montage en parallèle; multiple connection, connection in parallel.

Prąd indukcyjny; Induktionsstrom; courant induit; induced current.

Samoindukcja (według Natanson'a: *indukcja własna*); Selbstinduktion; self-induction; self.

Indukcja wzajemna; gegenseitige Induktion; induction mutuelle, mutuel induction.

L (†) współczynnik samoindukcji; Selbstinduktionskoeffizient; coefficient de self-induction; coefficient of self-induction, self inductance.

M (†) spółczynnik indukcji wzajemnej; Koeffizient der gegenseitigen Induktion; coefficient d'induction mutuelle; coefficient of mutual induction, mutual inductance.

H (†) henr; Henry; henry; henry.

mH (†) milihenr; Millihenry; millihenry.

μ H (†) mikrohenr; Mikrohenry; microhenry.

Induktor Ruhmkorffa; Ruhmkorffscher Induktor; bobine d'induction; Ruhmkorff's induction coil.

Uzwojenie pierwotne; primäre Wicklung; primaire; primary coil.

Uzwojenie wtórne; sekundäre Wicklung; secondaire; secondary coil.

Prądnica albo dynamo maszyna; Dynamomaschine; dynamo; dynamo, current generator.

Transformator; Transformator; transformateur; transformer.

Faza; Phase; phase.

φ (†) przesunięcie fazy; Phasenverschiebung; différence de phase; phase difference.

T (†) okres; Periode; période; period.

Magnetyzm szczątkowy; remanenter Magnetismus; aimantation rémanente; remanent magnetisation.

D (†) indukcja elektrostatyczna; elektrische Induktion, (Verschiebung); induction électrostatique.

n (†) częstość (termin przyjęty przez elektrotechników: *częstotliwość*); Frequenz; fréquence; frequency.

Obwód prądu; Stromkreis; circuit du courant.

Obwód zamknięty; geschlossener Kreis; circuit fermé.

Obwód otwarty; offener Kreis, circuit ouvert; open circuit.

Strata napięcia; Spannungsverlust; perte de tension; voltage drop.

Prąd wiatowy (według elektrotechników: *mocny*); Wattstrom; courant watté.

Prąd bezwiatowy (według elektrotechników: *bezmocny*); Wattloser Strom; courant déwatté.

Prądy wirowe albo masowe; Wirbelströme; courants de Foucault; eddy current.

Bocznik (według Witkowskiego: *upust*, termin odrzucony przez elektrotechników); Nebenschluss; shunt; shunt.

Zwarcie elektryczne (dawniej: *krótkie spięcie*, termin odrzucony przez elektrotechników); Kurzschluss; court-circuit; short circuit.

Uziemienie; Erdung; prise de terre; grond.

Stator; Stator; stator.

Twornik; Anker; rotor.

Prostownik; Gleichrichter; redresseur; rectifier.

Dławik; Drosselspule; bobine de choc; choking-coil.

Wyłącznik; Ausschalter; interrupteur (disjoncteur); circuit breaker.

Bezpiecznik; Sicherung; fusible plomb; fusible wire, fuse.

Drgania elektryczne; elektrische Schwingungen; vibrations électriques; electric oscillations.

Rezonancja albo rezonans; Resonanz; résonance.

Fale elektromagnetyczne; elektromagnetische Wellen; ondes électromagnétiques; electromagnetic waves.

Lampa termoelektronowa albo elektronowa; Elektronenröhre; valve thermoionique; valve.

Charakterystyka; Charakteristik; caractéristique; characteristic.

Prądy wysokiej (*wielkiej*) częstości; Hochfrequenzströme; courants à haute fréquence; high-frequency currents.

Prądy niskiej (*malej*) częstości; Niederfrequenzströme; courants à basse fréquence; low-frequency currents.

e (†) ładunek elementarny; Elementarladung.

Linje natężenia pola magnetycznego; magnetische Kraftlinien; lignes de force magnétique; magnetic lines of force.

Częstość kąтова; Kreisfrequenz; pulsation.

Odgalezienie prądu; Stromabzweigung.

Rozgalezienie prądu; Stromverzweigung; —; branched circuit.

Kontakt albo styk; Kontakt; contact; contact.

Silnik elektryczny; Elektromotor; moteur électrique; electric motor.

Cewka; Spule; bobine; coil.

Zacisk (*spinka*); Klemme; borne; binding screw.

Przetwornica; Umformer; commutatrice; motor-converter.

Sprzężenie; Kopplung; couplage; coupling.

W. Kałuściński.

Materiały do słownictwa fizycznego z dziedziny optyki.

Projekt niniejszy podaje wybór terminów z zakresu optyki geometrycznej oraz najczęściej spotykane terminy z optyki atomowej. Terminy, połączone słowem „albo“ mogłyby być używane równorzędnie; ujęte w nawias [] wydają się mniej odpowiednie od podanych obok bez nawiasu; wreszcie terminy wydrukowane *kursywą* projekt niniejszy odrzuca.

Przezroczyste ciało; durchsichtiger Körper; corps transparent.

Przeświecające, [przejrzyste] ciało; durchscheinender Körper; corps translucide.

Promień świetlny [światła]; Lichtstrahl; rayon lumineux.

Źródło światła [świetlne]; Lichtquelle; source lumineuse.

Punkt świecący [świetlny]; Lichtpunkt; point lumineux.

Źródło punktowe albo punktowe źródło światła; punktförmige Lichtquelle.

Cień albo cień rdzenny; Kernschatten; ombre.

Półcień; Halbschatten; pénombre.

Rozmyty albo zatarty brzeg; verwaschener, verschwommener Rand; bord flou.

Ekran (w znaczeniu tablicy, na którą rzuca się obrazy) albo tablica; Schirm; écran; screen.

Zasłona (w znaczeniu przeszkody dla rozchodzenia się światła); Wand, Schirm; écran opaque.

Przesłona albo niekiedy: przesłonka, *diafragma*; Blende; diaphragme.

Przesłaniać; *diafragmować*; ausblenden; diaphragmer.

Wiązka świetlna albo w. światła; Lichtbündel; faisceau lumineux.

Wiązka promieni; Strahlenbündel; faisceau de rayons.

Szczelina, *szpara*; Spalt; fente; slit.

Aberacja światła; Aberration des Lichtes; aberration.

Ośrodek, [środowisko]; Mittel, Medium; milieu.

Odbicie.—Załamane; Reflexion des Lichtes.—Lichtbrechung.

Rozszczepienie albo dyspersja (ostatni termin zwłaszcza w połączeniu z innymi terminami obcymi, np. „teoria dyspersji anomalnej”); Dispersion.

Krzywa dyspersji; Dispersionskurve; courbe de dispersion.

Dyspersja normalna. — Dyspersja anomalna; normale Dispersion. — Anomale Dispersion.

Zdolność rozszczepiająca $\left(\frac{n_F - n_C}{n_D - 1}\right)$; relative Dispersion.

Rozszczepienie właściwe $(n_H - n_C)$; spezifische Dispersion; pouvoir dispersif.

Rozszczepienie średnie pomiędzy...; mittlere Dispersion zwischen...; disp. moyenne entre....

Pochłanianie albo absorbcja; Absorption.

Pochłaniać, [absorbować]; absorbieren.

Absorbcyjne widmo, [w. pochłaniania]; Absorptionsspektrum; spectre d'absorption.

Rozpraszanie (światła); Diffusion, Zerstreuung des Lichtes; diffusion de la lumière; scattering.

Zdolność absorbcyjna; Absorptionsvermögen; pouvoir absorbant.

Zdolność emisyjna; Emissionsvermögen; pouvoir émissif.

Zdolność odbijająca; Reflexionsvermögen; pouvoir réflecteur.

Emisja, *wysyłanie*; Emission.

Emitować albo wysyłać; emittieren, (Licht) aussenden; émettre.

Emisyjny, ...*wysyłania*; Emissions-...; ...d'émission.

Promieniować, wypromieniować; strahlen, ausstrahlen; rayonner.

Promieniowanie; Strahlung; rayonnement.

Doskonałe, *idealnie* (czarne ciało i t. p.); vollkommen (schwarzer Körper u. dergl.).

Selektywny, *wyborczy*; selektiv; selectif.

Zwierciadło, *lustro*; Spiegel; miroir.

Kuliste, *sferyczne* zw.; sphärischer Spiegel; miroir sphérique.

Promienie pozostałe albo promieniowanie pozostałe [promienie resztkowe]; Reststrahlen; rayons restants.

Rzeczywisty obraz; reelles Bild; image réelle.

Pozorny, *urojony* obraz; virtuelles Bild; image virtuelle.

Powiększony obraz. — Zmniejszony obraz; vergrössertes Bild. — Verkleinertes Bild.

Zbieżność i rozbieżność wiązek; Kon- und Divergenz der Lichtbündel.

Zbieżność i rozbieżność optyczna (iloczyn zbieżności przez spółcz. załamania); optische Kon- und Divergenz.

Oś albo oś optyczna; Achse, optische Achse; axe optique.

Oś główna. — Oś boczna; Hauptachse. — Nebenachse; axe principal. — Axe secondaire.

Wierzchołek zwierciadła; Scheitelpunkt des Spiegels; sommet.

Rozwartość kątowna, *otwór*; Öffnungswinkel, Apertur; angle d'ouverture.

Rozwartość, *otwór*, *światłość* (stosunek średnicy do ogniskowej); Öffnungsverhältnis; clarté.

Ognisko. — Ogniskowa; Brennpunkt. — Brennweite; foyer. — Distance focale.

Ostrość, [wyrzistość] obrazu; Bildschärfe; netteté de l'image.

Obraz w ognisku wzgl. w płaszczyźnie ogniskowej, [obraz ogniskowy]; fokales Bild; image focale.

Obraz poza ogniskiem wzgl. poza płaszczyzną ogniskową, (obraz pozaogniskowy); extrafokales Bild; image extrafocale.

Powiększenie linjowe. — Pow. powierzchniowe. — Pow. kątowne; Linearvergrößerung. — Flächenvergrößerung. — Angularvergr., Winkelvergr., Konvergenzverhältnis.

Powiększenie poprzeczne. — Pow. podłużne; Lateral-, Seitenvergrößerung. — Tiefenvergrößerung.

Odległość przedmiotu. — Odł. obrazu; Gegenstands-, Objektweite. — Bildweite.

Strefa; Zone; zone.

Aberacja sferyczna, *kulista*, poprzeczna; sphärische Seitenabweichung.

Aberacja sferyczna podłużna; sphärische Längsabweichung.

Środkowe, [bliskie osi] promienie; achsennahe Strahlen, Nullstrahlen; rayons centraux.

Brzegowe promienie; Randstrahlen; rayons marginaux.

Zdolność zbierająca. — Z. rozpraszająca; Stärke, Brechkraft; puissance.

Krążek aberacyjny, [koło rozproszenia]; Zerstreungskreis. Katakastyka.—Diakastyka; Katakastik.—Diakastik. Przesłona aperturowa; Aperturblende.

Przesłona ograniczająca pole widzenia; Gesichtsfeldblende.

Żrenica pierwsza. — Ż. druga; Eintrittspupille. — Austrittspupille.

Prostopadła, *normalna* padania; Einfallslot.

Droga optyczna albo długość drogi optycznej; optische Weglänge; chemin optique.

Spółczynniki załamania (względny i bezwzględny); (relatives, absolutes) Brechungsverhältnis; indice de réfraction.

Odchylenie [wychylenie]; Ablenkung; déviation.

Płasko-równoległa płytka; planparallele Platte; lame à faces planes et parallèles.

Kąt łamiący, *rozwartość* pryzmatu; brechender Winkel; angle du prisme.

Krawędź łamiąca; brechende Kante; arête.

Odbicie całkowite; Totalreflexion; réflexion totale.

Kąt graniczny; Grenzwinkel; angle limite.

Przecięcie albo przekrój główny; Hauptschnitt; section principale.

Wzór na zwierciadła [wzór zwierciadłowy]; Spiegelgleichung; formule des miroirs.

Wzór na soczewki [wzór soczewkowy]; Linsengleichung; formule des lentilles.

Dioptria; Dioptrie.

Zniekształcenie albo z. obrazu; Verzeichnung, Bildverzeichnung; distorsion de l'image.

Zakrzywienie powierzchni obrazu; Bildwölbung.

Odwzorowanie; Abbildung.

Płaszczyzna przedmiotu. — Pł. obrazu; Gegenstandsebene. — Bildebene.

Dziedzina przedmiotów. — Dz. obrazów; Objekt-raum. — Bildraum.

Punkty sprzężone; konjugierte Punkte; points conjugués.

Ognisko przednie. — O. tylne; vorderer, objektseitiger Brennpunkt. — Hinterer, bildseitiger Brennpunkt.

Punkty kardynalne; Kardinalpunkte.

Punkty główne; Hauptpunkte; points principaux.

Punkty węzłowe; Knotenpunkte; points nodaux.

Środek optyczny; optischer Mittelpunkt; centre optique.

Układ osiowy; zentriertes System.

Zbierająca i rozpraszająca soczewka; Sammel- und Zerstreulinse; lentille convergente et divergente.

Dwuwypukła soczewka. — Dwuwklęsła s.; bikonvexe Linse. — Bikonkave Linse.

Wielkość pozorną; scheinbare Grösse; grandeur (diamètre) apparente.

Kąt widzenia; Sehinkel.

Odległość wyraźnego widzenia; deutliche Sehweite; distance de la vision distincte.

Punkt najbliższy (p. bliski?) oka; Nahpunkt des Auges; distance minima de la vision distincte.

Punkt najdalszy (p. daleki?) oka; Fernpunkt des Auges; distance maxima de la vision distincte.

Stygmatyczny układ; stigmatisches System; système stigmatique.

Astygmatyzm; Astigmatismus; astigmatisme.

Aplanatyczny układ; aplanatisches System; système aplanétique.

Skośne wiązki; schiefe Bündel; faisceaux obliques.

Czoło fali; Wellenfront; front de l'onde.

Komat; Koma.

Jednobarwne, *monochromatyczne* światło; monochromatisches Licht.

Widmowe barwy, *spektralne barwy*; Spektralfarben.

Zdolność załamująca właściwa; spezifische Refraktion.

Zdolność załamująca cząsteczkowa; molekulare Refraktion.

Widmo wtórne. — W. trzeciorzędne; sekundäres Spektrum. — Tertiäres Spektrum.

à vision directe; geradsichtig; à vision directe.

Anastygmat; Anastigmat.

Achromat; Achromat.

Warunek sinusów; Sinusbedingung.

Kondensator; Kondensator; condenseur.

Objektyw, *objektywa*. — Okular; Objektiv. — Okular.

Rura, *tubus*; Tubus, Rohr; tube.

Imersja; Immersion.

Apertura albo rozwartość optyczna ($n \cdot \sin u$); Apertur, numerische Apertur.

Apertometr; Apertometer.

Częstość; Frequenz.

Liczba falowa; Wellenzahl.

Prążek widmowy albo linja widmowa, (należałoby obrać ostatecznie jeden z tych terminów); Spektrallinie.

Widmo prążkowe albo w. linjowe; Linienspektrum.

Widmo pasmowe, *smugowe*, *prążkowane*; Bandenspektrum.

Wieloprążkowe albo wielolinjowe widmo; Viellinienspektrum.

Rezonans albo rezonancja (optyczny, -a); (optische) Resonanz.

Rezonansowe albo rezonancyjne widmo; Resonanzspektrum.

Pasmo, *smuga*; Bande.

Pasmo rotacyjne; Rotationsbande.

Pasmo oscylacyjne, [drganiove]; Kernschwingungsbande.

Pasmo elektronowe; Elektronenbande.

Pasmo cząstkowe; Teilbande.

Krawędź albo głowica pasma; Bandenkante, Bandenkopf.

Rozmyte [zatarte] pasma; verwaschene Banden.

Grupa pasm. — Układ pasm; Bandengruppe. — Bandensystem.

Ciąg pasm; Bandenfolge.

Serja; Serie.

Granica serji; Seriengrenze.

Jedynka. — Dwójka. — Trójka. — ...; Singulett. — Dublett. — Triplett. — ...

Multiplet; Multiplett.

Wielokrotność; Multiplizität.

Szerokość połówkowa; Halbwertsbreite.

Dopplerowskie rozszerzenie; Dopplerverbreiterung.

Zderzeniowe rozszerzenie; Stossverbreiterung.

Rozszerzenie wskutek zanikania; Strahlungs-dämpfungsverbreiterung.

Naturalna szerokość prążka; natürliche Linienbreite.

Wyrazy. — Wyrazy widmowe; Terme. — Spektraltermine.

Budowa subtelna; Feinstruktur.

Budowa nadsubtelna; Hyperfeinstruktur.

Wpływ izotopji (na subtelną budowę prążków); Isotopeneffekt (in der Linienfeinstruktur).

Przejście; Übergang.

Prawdopodobieństwo przejścia; Uebergangswahrscheinlichkeit.

Waga statystyczna; statistisches Gewicht.

Skok, [przeskok]; Sprung.

Kwantować, *quantować*; quanteln.

Poziomy energetyczne; Energieniveaus.

Stan normalny; Normalzustand.

Stan podstawowy; Grundzustand.

Stan trwały; stabiler Zustand.

Stan metatrwały; metastabiler Zustand.

Stan nietrwały; instabiler Zustand.

Stan wzbudzony; angeregter Zustand.

Wzbudzenie optyczne; optische Anregung, Anregung durch Einstrahlung.

Atom wzbudzony do stanu...; zum ...Zustand angeregtes Atom.

Czas trwania w..., [czas życia w...]; Verweilzeit in...

Fluorescencja wtórna; sekundäre Fluoreszenz.

Fluorescencja pochodna; sensibilisierte Fluoreszenz.

Wyświecanie; Ausleuchtung.

Gaszenie [wygaszanie]; Auslöschung. — Tilgung.

Fosfory; Phosphore.

Ośrodki (Lenarda); (Lenards) Zentren.

Suma światła, [ilość światła]; Lichtsumme.

Drgania jądrowe; Kernschwingungen.

Prążek zerowy albo linja zerowa; Nulllinie.

Gałąź dodatnia, ujemna, zerowa; positiver, negativer, Nullzweig.

Liczba kolejna; Laufzahl.

Część stokesowska. — Część antistokesowska; Stokesscher Teil. — Antistokesscher Teil.

Pasmo cieniowane ku..., [pasmo zatarte od strony...]; nach ... abgeschattierte Bande.

Widmo rozdzielone na prążki; in Linien aufgelöstes Spektrum.

Wydajność; Ausbeute.

Wielokrotne wzbudzenie; mehrfache Anregung, stufenweise Anregung.

S. Ziemecki i K. Narkiewicz-Jodko.

Zjawisko Ramana w pobliżu punktu krytycznego.

On the Raman effect in the proximity of the critical point¹⁾.

Summary.

A. The aim of this work.

Experimenting with liquids we find that some of them give easily strong, sharp Raman lines, whilst others require long exposures to obtain Raman spectra consisting of faint, badly defined, bands. We give below some figures concerning the relative scattering powers of liquids²⁾.

Relative scattering powers of liquids.

Ethyl-ether	1.00
Water	0.21
Acetic acid	1.19
Benzene.	3.15
Paraxylene	4.61
Carbondisulphide	13.0

Certainly, it is remarkable that water, which has the smallest scattering power, is also one of the liquids giving the faintest Raman bands, while benzene and its derivatives, carbon disulphide, having great scattering power, give strong Raman spectra. This suggestion has a purely qualitative character, but shows that it would not be quite unreasonable to look for a certain connection between Raman effect and classical scattering of light.

If we admit that such a connection exists, we would expect a considerable increase in the intensity of the Raman effect in the proximity of

¹⁾ Read at the meeting of the Polish Physical Society, October 21-st, 1929.

²⁾ See J. C a b a n n e s „La diffusion moléculaire de la lumière“, Paris 1929, p. 188.

the critical point, where the intensity of classical scattering is increasing hundreds or even thousands times, causing the phenomenon of critical opalescence. This question was recognised by R a m a n¹⁾ himself to be of fundamental importance. R a m a n experimented with CO_2 and further with a mixture of carbon disulphide and methyl-alcohol. In both those cases he found an increase of the new radiation in the proximity of the critical point. L. A. R a m d a s²⁾ repeated the experiment with CO_2 and also observed an increased intensity of the effect. The question was taken up by A. B o g r o s and Y. R o c a r d³⁾ and also by W. H. M a r t i n⁴⁾. These authors working with a critical mixture of phenol and water (64% of water) obtained absolutely negative results; they observed no R a m a n spectra even after an exposure of three hours.

So far the problem remained unsolved. R a m a n himself considered his results as preliminary; he admitted that deeper research would be necessary, because he limited himself to the method of complementary light-filters and did not obtain photographs of the spectra. On the other hand the experiments of M a r t i n and B o g r o s - R o c a r d seemed indecisive: phenol mixtures become quickly coloured and one could think the negative results were due to the absorption of the new radiation. Whatever it may have been, the above authors should have obtained in their photographs at least the diffused R a m a n bands of water, because the R a m a n effect is strictly additive, and with pure water one easily obtains the R a m a n spectrum in an exposure of $1\frac{1}{2}$ hour. To elucidate the problem, the authors of this work undertook a new line of investigation. The results obtained seem to give a decisive answer to the question and explain also why the former scientists obtained contradictory results.

B. Experimental arrangement.

We used in our experiments isobutyric acid, which gives with water a mixture having the critical temperature at about $24^{\circ}C$; the mixture contains at the critical point 36.3 per cent (weight) parts of acid. — The isobutyric acid was obtained from K a h l b a u m. The preparation, having been in continual use for many months, remained absolutely colourless and possessed the same optical properties, as a new sample manufactured by K a h l b a u m - S c h e r i n g.

1) Ind. Journ. of Physics, vol. *II*, part 3, 1928, p. 387.

2) Ind. Journ. of Physics, vol. *III*, part 1, 1928, p. 131.

3) Comptes Rendus, 1928, vol. *186*, p. 1712.

4) Nature, October 6-th, 1928, p. 506.

As a source of light we used a mercury vapour lamp of a special type ¹⁾. The arc was formed in quartz tube of 2 cm diameter, its length was 20 cm. The anode was cooled by a quick water stream. Thus heavy currents could be used, amounting 10 A in our experiments. The lamp was continuously connected with a mercury diffusion pump.

The light of the lamp was concentrated at the axis of a cylindrical vessel *R* (see fig. 1, 2, 3, page 349 and 350) by means of a condenser of 16 cm in diameter. The vessel had flat ends; the end turning to the collimator of the spectrograph was made from a plane parallel plate fused in a glass tube. Sibor glass was used. The cylindrical part of the vessel *R* was half-silvered; this silver mirror increased the intensity of the light. To keep a steady temperature the vessel *R* was immersed in a metal tank, filled full with water, of 14 litres capacity. The water was made to circulate by means of the stirrers *S*, moved by a motor. The heating of the water bath was effected by means of the chromium-nickel spiral *P*. The temperature was easily kept constant to 0,1°C. A *Leiss* glass spectrograph, model *A*, was used. In the green blue part of the spectrum we had 50 Å for 1 mm. The error of the wave-length determinations should not exceed 2–3 Å. We used *Ilford Iso-Zenith* plates (H and D 700). For the photographs taken during the opalescence it was found advantageous to apply anti-halo plates, the principal mercury lines being then strongly overexposed. We choose *Gevaert's SSS* (Super Sensima Special) plates which gave very satisfactory photographs of the spectra.

C. Results.

Our experiments were conducted in the following way. We photographed the *Raman* spectrum some degrees over the critical point, when no distinct opalescence was yet seen. Then, allowing the liquid to cool down, we repeated the experiment applying the same time of exposure, while the opalescence was increasing in strength. We aimed not to reach the point, at which the liquid would look like diluted milk, because then the absorption of the radiation would have been too strong. The first photographs taken soon showed that the opalescence was accompanied by the appearance of many new lines, which were not visible at higher temperatures. Relatively faint characteristic *Raman* lines of isobutyric acid also appeared, but these were more diffused, than the same lines obtained in pure acid. The attempts to obtain more intense phenomena by lengthening the time of exposure did not bring expected results. The lines

¹⁾ The model of this lamp was constructed by Prof. S. Pieńkowski at the Institute for Experimental Physics at the Warsaw University. We are glad to express here our best thanks to Prof. Pieńkowski for his kind permission to adapt his model.

disappeared altogether and a reason for their disappearance was easily found. The spectrum of the mercury arc lamp has a weak continuous background. In ordinary conditions this continuous spectrum does not appear on photographs, because the scattered light amounts only to small fraction of the light incident. At the critical opalescence that fraction grows considerably and the background becomes relatively important. In cases of long exposure the continuous spectrum totally covers the weak R a m a n lines. In view of the above the following method of observation was adopted. We shortened the length of exposure to the time necessary to obtain on the plate the strongest broad R a m a n lines of isobutyric acid only: 4605 and 4661 Å. Fifteen minutes' exposure was found sufficient for this purpose. Under these conditions the continuous background was relatively harmless. Lowering the temperature and approaching the critical point, the time of the exposure remaining unchanged, we took a series of spectrum photographs. These photographs showed very clearly that the intensity of the R a m a n lines changed but very little, whereas the intensity of the classical scattering increased manyfold. It is true that at intense opalescence the R a m a n lines appeared somewhat stronger than without opalescence, but at the same time the continuous background was darker. For an approximate appreciation of the strengthening of the lines, we shortened the time of exposure; the temperature and the degree of opalescence remained the same. It was thus found that the strengthening of the R a m a n lines at maximum opalescence in our experiments did not exceed 30—40%. However we do not think that it was a real increase in the intensity of the lines, but consider it rather to be the effect of the simultaneous action on the plate of both the R a m a n light and also the continuous spectrum of increased intensity. At the same time the intensity of the scattered light increased approximately about 500%. This effect could not be appreciated with the principal mercury lines, because they appeared on the plates much overexposed, but with the weak ones like 4916 Å. It was said that there appeared at the opalescence many new lines, which we thought at the beginning to be new R a m a n lines. A more exhaustive study showed however, that these new lines were but very feeble mercury lines, like: 4826, 4882, 4960, 5121, 5365 Å. They do not appear in the spectra of scattered light, when the temperature is kept some degrees above the critical point, their intensity being too weak to impress the photographic plate. The opalescence increases their intensity in the scattered light. It was possible for us to obtain the same „new lines“, using instead of the critical mixture a plate of milky glass put in the vessel *R* (see fig. 1), which was filled with distilled water. A three minutes' exposure was then sufficient to obtain at the plate the lines mentioned.

D. Conclusion.

From these experiments we infer that the Raman spectrum exists at the critical point and that its intensity remains unchanged by the critical opalescence.

The results of the investigations of Bogros-Rocard¹⁾ and Martin²⁾ are easily explained. The fact that these scientists did not obtain Raman spectra in their photographs, resulted from the continuous background of the mercury spectrum, which becoming predominant at the opalescence, covers totally the weak Raman lines. Apart from this in the case of phenol the liquid becomes red coloured and the absorption has a harmful effect upon the intensity of the Raman light.

The positive effect of Raman and Ramdas is accounted for, if we consider that it is impossible to obtain ideal light-filters. Their blue filter transmitted also a certain percentage of green and yellow light; the amount of light transmitted was too small to be observed in ordinary conditions of light scattering. At the critical opalescence the scattering increased considerably and the light transmitted appeared suddenly, thus giving the impression of strengthened Raman radiation.

It follows from our work, that there exists a fundamental difference between Raman effect and scattered radiation and that on an experimental basis, we may call the new radiation incoherent, whereas the classical scattering is a coherent one.

A great part of the expense for this study was covered by the Mirowski Foundation.

Warsaw, Physical Laboratory of the State High Technical School founded by H. Wawelberg and S. Rotwand.

The manuscript received November 8-th, 1929.

A. Istota zagadnienia.

Przy badaniu zjawiska Ramana w cieczach przekonujemy się, że, gdy jedne z nich, jak benzol, ksylol, siarczek węgla, dają widma o prążkach silnie zaznaczonych, ostrych, inne znów, jak związki tłuszczowe, woda, wytwarzają prążki słabe i rozmyte, wymagające długotrwałych ekspozycji. Rozpatrując tabelkę, zawierającą względne wartości klasycznego rozpraszania światła, zauważymy, że w pierwszym przybliżeniu, jest

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

pewien paralelizm pomiędzy obydwoma zjawiskami. Oto tabelka ¹⁾, w której za jednostkę wzięta została zdolność rozpraszania światła przez eter etylowy.

Względna zdolność rozpraszania światła.

Eter etylowy	1.00
Woda	0.21
Kwas octowy	1.19
Benzol	3.15
Paraksylol	4.61
Siarczyk węgla	13.0

Uwaga nasza ma charakter jakościowy, a nie ilościowy, gdyż ściśle pomiary natężenia promieniowania ramanowskiego nie były wykonywane i niewiadomo nawet, czy mogłyby być dokonane. W każdym razie wydaje się rozsądnym przypuszczenie, że mógłby istnieć ściślejszy związek pomiędzy promieniowaniem ramanowskim, a rozpraszaniem klasycznym, tembardziej, że obydwie zjawiska występują zawsze jednocześnie i mają też wspólną cechę — wydatną polaryzację światła.

Gdyby między obydwoma zjawiskami istniał związek głębszy, musiałby się on ujawnić w okolicy punktu krytycznego, gdyż rozpraszanie klasyczne światła w zjawisku opalescencji ulega spotęgowaniu ogromnemu, i natężenie światła rozproszonego może przewyższać setki, a nawet tysiące razy wartości normalnie obserwowane. Tak więc ustalenie przebiegu zjawiska R a m a n a podczas opalescencji krytycznej musiałoby rzucić zasadnicze światło na jego mechanizm. Badania w tym kierunku były już podjęte przez samego R a m a n a i to w jego pierwszej pracy ²⁾. Obserwował on promieniowanie o zmienionej długości fali w dwu przypadkach: 1. w przypadku ciała pojedynczego, jak CO_2 , 2. w mieszaninie podwójnej siarczku węgla i alkoholu metylowego. W obu razach stwierdził spotęgowanie nowego promieniowania. Obserwacje R a m a n a, dotyczące opalescencji CO_2 , podjął potem L. A. R a m d a s ³⁾ i potwierdził wynik poprzednich spostrzeżeń. Tak R a m a n, jak i R a m d a s, posługiwali się metodą filtrów świetlnych dopełniających, nie podejmując badań spektralnych nad światłem rozpraszaniem.

Sprawdzeniem wyników uczonych hinduskich zajęli się badacze, znani ze swych prac w dziedzinie dyfrakcji molekularnej: A. B o g r o s i Y. R o c a r d ⁴⁾ we Francji i W. H. M a r t i n ⁵⁾ w Kanadzie. W pracach

¹⁾ Ob. monografię J. C a b a n n e s'a „La diffusion moléculaire de la lumière“, 1929, Paryż, s.188.

²⁾ Ind. Journ. of Physics tom II, cz. 3, s. 387, 1928.

³⁾ Ind. Journ. of Physics, t. III, cz. I, str. 131, 1928.

⁴⁾ Comptes Rendus, t. 186, s. 1712, 1928.

⁵⁾ Nature, 6 października 1928, s. 506.

tych uczonych przedmiotem badań była mieszanina, zawierająca 64% wody i 36% fenolu. Wynik doświadczeń był bezwzględnie ujemny. Nawet przy trzygodzinnych ekspozycjach nie otrzymano na zdjęciach, dokonywanych podczas opalescencji, żadnych absolutnie prążków ramanowskich.

Widzimy więc, że wyniki obu grup badaczy były zupełnie sprzeczne i nie dawały rozstrzygnięcia sprawy. Z jednej strony nie ulegało wątpliwości, że obserwacje Ramana nie mogły być błędne, gdyż uczone ten znany jest ze skrupulatności w badaniach eksperymentalnych; z drugiej strony nie było wytłumaczenia ujemnych wyników w okolicy punktu krytycznego fenolu i wody. Sam Raman uważał swoje obserwacje za prowizoryczne i mniemał, że zagadnienie wymaga badań gruntowniejszych. Wobec tego, że wyniki, otrzymane przy fotografowaniu widma, mają większą wagę, niż wyniki subiektywnych obserwacji okularowych, można było mniemać, że badania nad fenolem ostatecznie rozstrzygnęły sprawę w sensie ujemnym.

Jednak, przy głębszem zastanowieniu się, wyniki te budziły poważne wątpliwości. Zanikanie zjawiska Ramana w pobliżu punktu krytycznego wydawało się rzeczą niemożliwą. Efekt Ramana jest zjawiskiem powszechnem, wynikającym z oddziaływania molekuł na światło. Dla czegożby miał zanikać podczas opalescencji?

Mieszanina krytyczna wody z fenolem zawiera 64% wody; przy należytem wyzyskaniu środków optycznych otrzymuje się rozmyte prążki ramanowskie wody już przy ekspozycjach 1½-godzinnych. Dlaczegoż klisze nie wykazywały prążków wody nawet po trzech godzinach? Domieszka fenolu nie mogła grać roli istotnej, gdyż wiadomo z licznych prac, że zjawisko Ramana przebiega ściśle addytywnie.

Wybór substancji, użytej do badań, wydawał się dość niefortunny. Fenol zabarwia się zrazu na różowo, a potem na czerwono. Wydaje się wysoce prawdopodobnem, że brak prążków ramanowskich w widmie wynikał, między innymi, z absorpcji światła. Przekonamy się jednak, że i inny czynnik wchodził tu w grę.

W tych okolicznościach podjęcie nowych badań nad przebiegiem zjawiska Ramana w pobliżu punktu krytycznego wydawało się rzeczą konieczną. Poniżej zdajemy sprawę z naszych eksperymentów, które, jak mniemamy, dają odpowiedź kompletną na postawione pytanie, a zarazem wyjaśniają całkowicie zarówno wyniki Ramana, jak Bogros-Rocarda i Martina.

B. Strona eksperymentalna.

Do doświadczeń użyliśmy kwasu izomasłowego, cieczy absolutnie bezbarwnej i niezabarwiającej się nawet po wielu miesiącach oddziaływania

światła. Kwas izomasłowy daje z wodą mieszaninę, której temperatura krytyczna wynosi około 24°C , a stężenie krytyczne odpowiada 36,3% kwasu na 100 części wagowych mieszaniny.

Zródłem światła była lampa łukowa rtęciowa, wytrzymaująca duże obciążenia. Model tej lampy został opracowany przez P. Prof. S. Pieńkowskiego w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego. Lampa jest zaopatrzona w anodę, chłodzoną strumieniem wody. Biegun ujemny baterji akumulatorów w naszych doświadczeniach był połączony za pomocą pręta żelaznego ze zbiornikiem rtęci. Zmiana ciśnienia w zbiorniku pozwalała regulować poziom rtęci w rurce kwarcowej o średnicy około 2 cm. Lampa była połączona na stałe z pompą dyfuzyjną. Dogodność lampy polega na możliwości dostosowania jej do danego celu i na łatwości uskuteczniania niezbędnych reparacyj, dalej — na możliwości poddawania jej wysokim obciążeniom, o ile chodzi o natężenie prądu. Niepomyślną z punktu widzenia blasku jest niska prężność pary rtęciowej w lampie. W związku z tem spadek napięcia pomiędzy biegunami wynosi tylko około 1 volt/cm tak, iż moc lampy przy danem obciążeniu prądem jest znacznie mniejsza, niż w lampach wysokoprężnych. Z prac Cabana i e s'a¹⁾ np. wiadomo, że blask lampy dla linii rtęciowych 4046 i 4358Å jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalny do mocy, pobieranej przez lampę. W doświadczeniach ostatecznych stosowaliśmy lampę, w której długość łuku wynosiła około 20 cm; prócz anody i katoda była chłodzona z zewnątrz strumieniem wody; napięcie na zaciskach wynosiło 22 V, przy obciążeniu równem 10 A²⁾.

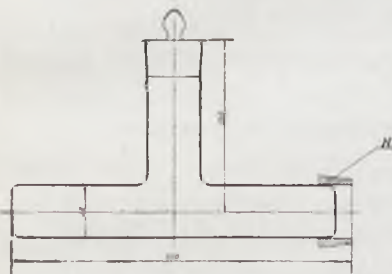
Jasnym było od początku, że, chcąc otrzymać w badaniu opalescencji zupełnie określone wyniki, należy utrzymywać niezmienną temperaturę ciała naświetlanego, gdyż zjawisko opalescencji w przypadku mieszaniny kwasu izomasłowego i wody zmienia się nader szybko wraz z temperaturą. W pierwszych doświadczeniach umieszczaliśmy preparat badany w pionowej probówce, znajdującej się wewnątrz nieposrebrzanego cylindrycznego naczynia Dewara. Naczynie Dewara napełniano wodą o określonej temperaturze. Spirala grzejna pozwalała podtrzymywać temperaturę wody na danej wysokości. Promienie dwu symetrycznych lamp łukowych, zaopatrzonych w reflektory, naświetlały mieszaninę badaną. Lusterko i obiektyw projekcyjny służyły do zbierania promieniowania ramanowskiego

¹⁾ Annales de Physique, serja 9, t. XV, s. 63.

²⁾ Sam łuk nie był chłodzony wodą. W tych warunkach lampa wytwarza wielkie ilości ozonu. Kauczuki, doprowadzające wodę do anody, pękają nader szybko pod wpływem działania ozonu, co powoduje znaczne straty czasu. Przerwy w pracy można znacznie zmniejszyć, pokrywając kauczuk piceiną, która nie ulega zmianom pod wpływem działania ozonu i promieni ultrafioletowych.

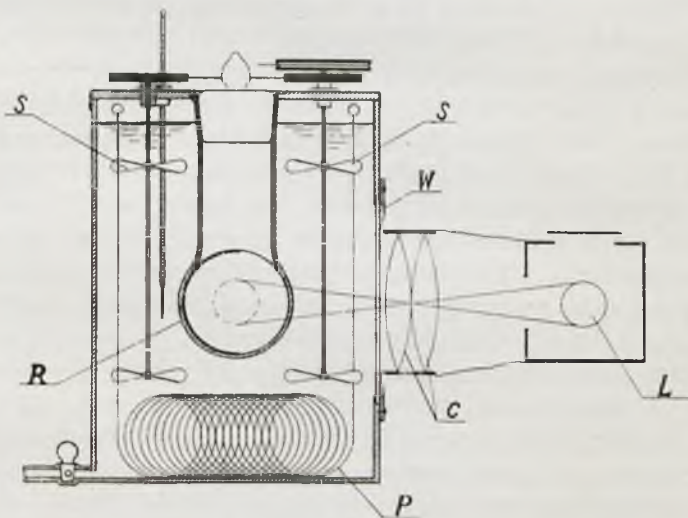
na szparze spektroskopu. Aparatura ta była nader wydajna z punktu widzenia optycznego, okazała się jednak niedogodna z punktu widzenia termicznego. Z powodu bliskości lamp bardzo trudno było utrzymać stałą temperaturę wewnątrz naczynia Dewara, które grało rolę termostatu; brak miejsca w termostacie nie pozwalał też na uruchomienie odpowiedniego mieszała.

Zdecydowaliśmy się po pewnej liczbie prób na zupełne przerobienie aparatury. Nowe zestawienie przyrządów pokazane jest na rys. 2. Lampa



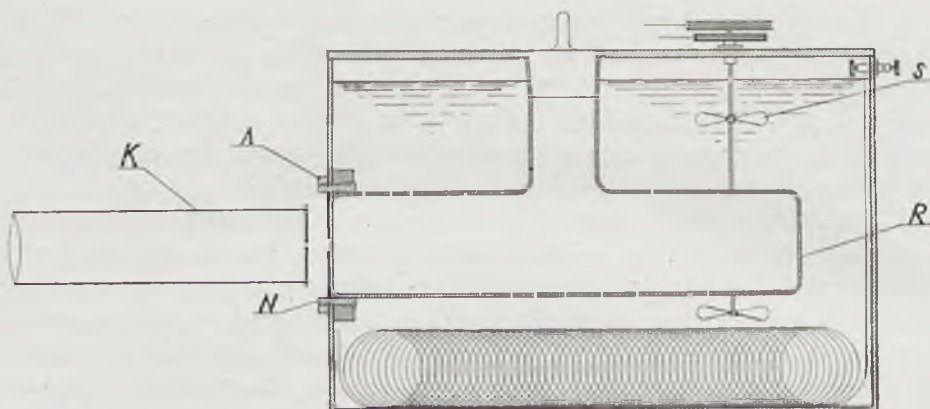
Rys. 1.

łukowa pozioma znajduje się wewnątrz skrzynki metalowej, zaopatrzonej w otwory wentylacyjne. Kondensator krótkoogniskowy o średnicy około 16 cm skupiał światło wewnątrz naczynia cylindrycznego *R*. Naczynie to w rzucie pionowym widzi czytelnik również na rys. 1 i 3; wymiary zostały pokazane na rys. 1. Końce naczynia *R* posiadały płaskie ścianki. Ścianka zwrócona ku kollimatorowi spektrografu (*K* na rys. 3) była zrobiona z płytki równoległościennnej sibirowej, wtopionej w rurkę; rurka była z tegoż szkła; do drugiej ścianki płaskiej przykładano stosunkowo mniejszą wagę.



Rys. 2.

Cylindryczna część naczynia *R* była do połowy wysrebrzona, co dawało możliwość wyzyskania promieni odbitych. Srebrzenie tylnej płaskiej ścianki naczynia nie jest pożądane ze względu na refleksy światła padającego.



Rys. 3.

Naczynie *R* było umieszczone wewnątrz dużego zbiornika metalowego, grającego rolę termostatu. Spirala grzejna *P* z drutu chromoniklowego dawała możliwość regulowania temperatury, którą odczytywano na odpowiednim termometrze. Dwa mieszadła *S*, poruszane zapłmccą motorka, wytwarzały cyrkulację wody w termostacie. Do naczynia *R* zapomocą glejty był przymocowany stożek szlifu *N*, który wchodził w odpowiedni stożek, przymocowany do ścianki zbiornika wody (rys. 1 i 3). Śruba *A* (rys. 3) przytrzymywała stożek *N* i zapewniała szczelność przylegania powierzchni metalowych.

W zdjęciach naszych posługiwaliśmy się spektrografem Leissa o optyce szklanej. Dyspersja była niewielka; w części widma niebiesko-zielonej, która najbardziej wchodziła w rachubę w obserwacjach naszych, mieliśmy około 50 \AA na 1 mm . Błąd w wyznaczaniu długości fali nie przewyższa na pewno 5 \AA , a prawdopodobnie jest mniejszy. Używaliśmy najczęściej klisz Gevaerta SSS (Super Sensima Special) przeciwohalskich (anti-halo). Ostatni szczegół jest ważny; przy opalescencji silne linie łuku rtęciowego występują tak intensywnie, że na kliszach zwykłych pojawia się naokoło nich aureola (halo). Wymienione wyżej klisze pozwalają aureoli uniknąć. Kontrolowaliśmy wyniki, otrzymane na kliszach Gevaerta, stosując Ilforda Iso-Zenith (czułość H i D 700). W tym przypadku zasłanialiśmy klisze od działania najsilniejszych linii rtęciowych, umieszczając w biegu promieni rodzaj grzebienia metalowego, zatrzymującego odpowiednie długości fali.

C. Wyniki.

Doświadczenia nasze były wykonywane w ten sposób, że z początku dokonywaliśmy zdjęć widma Ramanowskiego o kilka stopni powyżej punktu krytycznego, gdy jeszcze nie było ani śladu opalescencji. Potem,

podczas ostygnięcia, dokonywaliśmy znów szeregu zdjęć, przy wciąż rosnącej opalescencji; czas ekspozycji pozostawał niezmienny. Nie dochodziliśmy, rozumie się, do opalescencji maksymalnej, gdyż wtedy ciecz przybierała wygląd mleka i stawała się nieprzezroczystą dla promieniowania ramanowskiego. Już pierwsze zdjęcia wykazały nam wyraźnie, że wraz z opalescencją ukazują się w widmie nowe dość liczne i wyraźne linie; uważaliśmy je pierwotnie za nowe linie ramanowskie. Linie kwasu izomasłowego ukazywały się również, lecz były zatarte i niewyraźne. Przedłużenie czasu ekspozycji nie dało wyniku pozytywnego; prążki zacierają się jeszcze bardziej. Było to spowodowane przez tło ciągłe, które wytwarza lampa łukowa rtęciowa. To tło ciągłe w warunkach normalnych nie utrudnia zdjęć ramanowskich. Wszelako przy opalescencji krytycznej rozpraszanie klasyczne potęguję się tak znacznie, że rola tła ciągłego staje się decydująca; przy długich ekspozycjach przyćmiewa ono zupełnie linie ramanowskie.

Wobec tego zdecydowaliśmy się na zastosowanie innego sposobu uwidocznienia wpływu opalescencji na zjawisko R a m a n a. Postanowiliśmy dokonywać zdjęć krótkich, redukując trwanie ekspozycji do czasu niezbędnego, by się zarysowały na kliszy słabo, lecz wyraźnie najsilniejsze linie ramanowskie kwasu izomasłowego, mianowicie prążki (dość szerokie) 4605 i 4661 Å. Wystarczały na to ekspozycje 15-minutowe. W tych warunkach wpływ tła ciągłego nie ujawniał się jeszcze zbyt szkodliwie. Gdy dokonywano na kliszy szeregu zdjęć przy temperaturach malejących, można się było przekonać, że linie ramanowskie nie ulegały niemal zupełnie zmianie w swem natężeniu, gdy tymczasem intensywność linii rozpraszania klasycznego wzrastała wielokrotnie. Prawda, że przy bardzo silnej opalescencji i prążki ramanowskie kwasu izomasłowego wydawały się nieco intensywniejsze, lecz jednocześnie wzrastało i zaczernienie tła wskutek widma ciągłego lampy łukowej. Aby mieć punkt oparcia do przybliżonej oceny przyrostu intensywności linii ramanowskich, skracano następnie czas ekspozycji, zachowując niezmienną temperaturę. Na podstawie danych, zdobytych tym sposobem, dochodzimy do wniosku, że przy bardzo silnej opalescencji pozorny przyrost natężenia prążków ramanowskich nie przewyższył 30—40%, gdy jednocześnie intensywność rozpraszania klasycznego wzrastała o jakieś 500%. Zważywszy jednak, iż część tego przyrostu natężenia prążków ramanowskich wynikała z sumowania się energii tła z energią prążka, uważamy się za uprawnionych do wypowiedzenia opinii, że zjawisko R a m a n a przebiega w pobliżu punktu krytycznego w sposób ciągły.

Co dotyczy nowych linii, o których mówiliśmy wyżej, systematyczne doświadczenia pozwoliły wykryć ich genezę. Są to niezmiernie słabe linie rtęci, jak np. 4826, 4882, 4960, 5121, 5365 Å; nie ukazują się one normal-

nie w widmie światła rozpraszane, gdyż wtedy ich energja jest zbyt słaba; przy spotęgowaniu rozpraszania wskutek opalescencji, intensywność tych linii wzrasta o tyle, że ukazują się one zupełnie wyraźnie na zdjęciach. Można to było łatwo sprawdzić, biorąc zamiast mieszaniny o składzie krytycznym, czystą wodę, w którą wstawiano płytkę ze szkła mlecznego. „Nowe linje“ ukazywały się wówczas na kliszach już przy ekspozycjach trzyminutowych, gdy o występowaniu prążków ramanowskich wody nie mogło być nawet mowy. Zresztą i bezpośrednio można je było wykryć w widmie łuku.

D. W n i o s k i.

Zjawisko R a m a n a przebiega w pobliżu punktu krytycznego w sposób ciągły, zupełnie niezależnie od występowania opalescencji.

Badania niniejsze wyjaśniają też w zupełności rozbieżność wyników, otrzymanych przez naszych poprzedników. Wzmocnienie zjawiska R a m a n a, obserwowane przez samego odkrywcę, wynikało stąd, że stosował on metodę filtrów. Niema filtrów idealnych; jeżeli więc filtr niebieski, użyty w doświadczeniu, przepuszczał pewien ułamek światła zielnego lub żółtego, słabe to promieniowanie mogło się ujawnić dopiero przy opalescencji, podobnie, jak słabe linje łuku rtęciowego w naszych doświadczeniach.

Bogros i Rocard, a również Martin, nie otrzymywali na kliszach ani śladu prążków Ramanowskich, gdyż: 1. badali ciecz, posiadającą prążki absorbcji w części widzialnej widma, 2. stosowali zbyt długie ekspozycje, przy których prążki Ramanowskie zanikają na tle widna ciągłego, wzmocnionego przez opalescencję.

Należy więc uważać promieniowanie ramanowskie za niespójne (*incoherent*) w przeciwieństwie do spójnego (*coherent*) promieniowania fal rozproszonych. Ten wynik otrzymany doświadczeniowo, potwierdza panujące obecnie poglądy teoretyczne.

Znaczną część wydatków, związanych z wykonaniem tej pracy, pokryliśmy z funduszków łaskawie nam udzielonych przez Komitet Kasy im. Miąnowskiego.

Uważamy sobie za miły obowiązek złożyć na tem miejscu najgorętsze podziękowanie p. Prof. S. Pińkowskiemu za zezwolenie korzystania z opracowanego przezeń modelu lampy rtęciowej i za życzliwą pomoc okazywaną nam, gdy trudności aparaturowe zmuszały nas do korzystania z zasobów Zakładu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Warszawa, Laboratorium Fizyczne Państwowej Wyższej Szkoły Budowy Maszyn i Elektrotechniki im. H. Wawelberga i S. Rotwanda.

M. Wolfke i J. Roliński.

O emisji dodatniej palladu¹⁾.

Sur l'émission positive du palladium.

Sommaire.

Les auteurs ont étudié l'émission positive du palladium et ont trouvé les phénomènes suivants:

1. Tous les échantillons de filaments et de rubans de palladium chimiquement pur montrent au commencement du chauffage dans le vide une forte émission qui tombe à zéro après 10 à 30 heures de chauffage à une température atteignant 1200°C.

2. Les échantillons de palladium ainsi désactivés peuvent être réactivés par plusieurs procédés; ils peuvent l'être par chauffage dans une atmosphère d'hydrogène humide, dans l'air et dans la vapeur d'eau. La réactivation se fait particulièrement bien par la saturation du palladium avec de l'hydrogène électrolytique.

3. Les auteurs ont recherché l'influence de la diffusion de l'hydrogène pur à travers les parois de tubes en palladium; dans le cas de tubes préalablement bien désactivés, aucune influence ne se manifeste.

Manuscrit reçu le 9 novembre 1929.

W poszukiwaniu stałego i silnego źródła protonów dla badań specjalnych zajęliśmy się zjawiskami emisji dodatniej palladu, przytem podajemy tutaj niektóre z otrzymanych wyników naszych badań przedwstępnych.

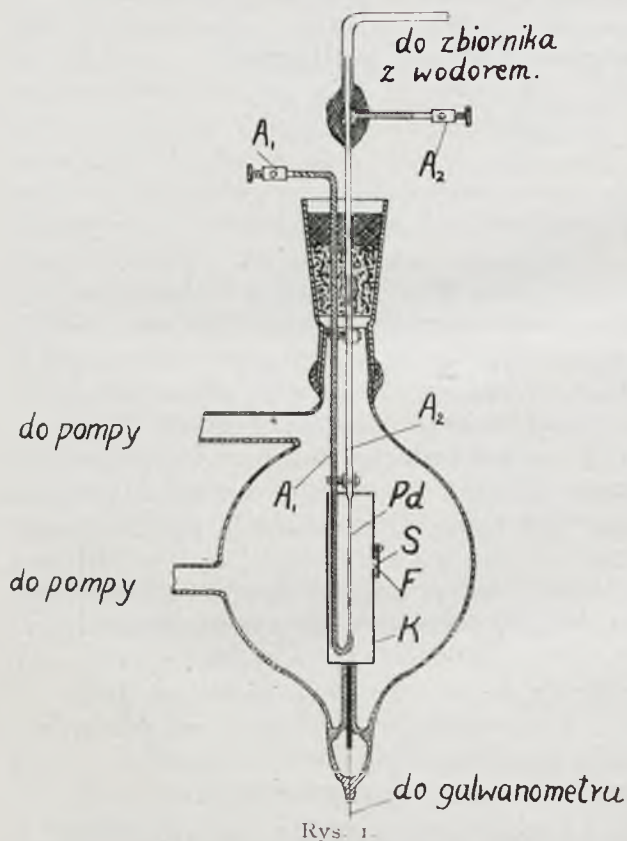
¹⁾ Referowane d. 20 września 1929 r. na V Zjeździe Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego.

Przedewszystkiem badaliśmy emisję dodatnią chemicznie czystego palladu w kształcie drucików i pasków. Materiał ten (chemicznie czysty — pro analysi) pochodził od firmy *M e r c k a*. We wszystkich wypadkach wykazywał pallad początkowo bardzo silną, t. zw. „świeżą“ emisję, która wszakże znikiała całkowicie dopiero po wielu godzinach żarzenia przy temperaturze 1200°C. Rodzaj wyemitowywanych jonów wyznaczaliśmy orientacyjnie metodą odchyień jonów w polu magnetycznym. Przy świeżej emisji obserwowaliśmy tylko jony o elektrycznym ciężarze atomowym pomiędzy 20 a 40; były to prawdopodobnie jony metali alkalicznych.

Po wyzbyciu się świeżej emisji próbowaliśmy w różny sposób pallad aktywować. Żarząc pallad w atmosferze wodoru lub powietrza w obecności wilgotnej pary wodnej lub powlekając powierzchnię drucików czy pasków

palladowych cieniutką niewidoczną warstewką substancji organicznej, np. parafiny, otrzymywaliśmy w wyniku wznowioną emisję dodatnią. Przebieg w czasie jak również i rodzaj jonów tej uzyskanej emisji był identyczny z takowym dla emisji świeżej. Próbowaliśmy także aktywować pallad wodorem elektrolitycznym. Do tego celu pozbyty świeżej emisji pallad zanurzano do silnie rozcieńzonego wodnego roztworu kwasu siarkowego i elektrolitycznie, używając pallad jako katodę, nasycano go wodorem, przepuszczając przez kilka minut prąd o natężeniu 0,1 Ampera. Po wyjęciu i wysuszeniu pal-

lad dawał zawsze silną emisję dodatnią, malejącą szybko w czasie. Według naszych badań orientacyjnych występowały tu bardzo lekkie jony, odpowiadające protonom. Emisja po aktywowaniu elektrolitycznym miała charakter wybuchowy; zazwyczaj bez pola elektrycznego i przy lekkim ogrzaniu



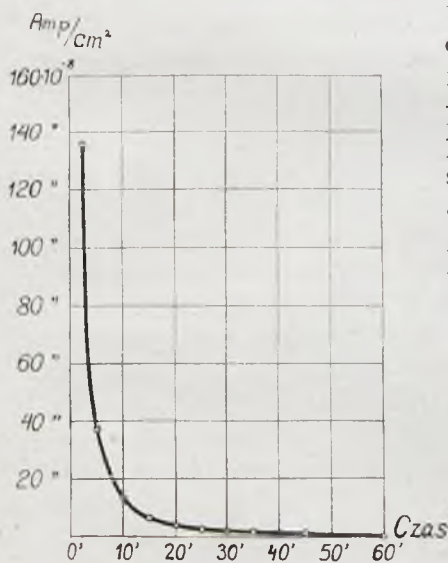
otrzymywano silną emisję dodatnią. W temperaturze pokojowej wystarczyło wytworzyć pole około 100 Volt na cm dla uzyskania silnej emisji dodatniej. Po kilku minutach jednakże emisja ta zniknęła.

Oprócz drutów i pasków badano także emisję dodatnią rurek palladowych i t. zw. rurek osmowych. Używano do tego celu rurek firmy Heraeus o wymiarach średnicy zewnętrznej 1,3 mm i grubości ścianek 0,18 mm. Komora pomiarowa przedstawiona jest na rys. 1. Przeznaczona do badań rurka Pd jest zamknięta z jednego końca i przylutowana do grubego, zgiętego u dołu, miedzianego drutu A_1 . W górnej części rurki jest otwarta i przylutowana do miedzianej rurki A_2 . Zaciski A_1 i A_2 służą do doprowadzenia prądu żarzenia. Rurka palladowa (względnie osmowa) Pd znajduje się w osi cylindrycznej elektrody mosiężnej K , która jest połączona z bardzo czułym galwanometrem. Temperaturę żarzącej się rurki mierzono optycznym pirometrem Holborna-Kurlbauma. Dla obserwacji żarzącej się rurki podczas pomiarów temperatury pirometrem służyło okienko F , mające zasłonkę S ; odmykano ją działaniem elektromagnesu z zewnątrz. Inne szczegóły aparatury są widoczne z rysunku.

Granica czułości naszych pomiarów odpowiada emisji dodatniej $2 \cdot 10^{-12}$ ampera na cm^2 czynnej powierzchni emitującej. Przy każdej nowozakończonyj rurce badano przedewszystkiem świeżą emisję w próżni przy ciśnieniu około 10^{-4} mm Hg, przytem wewnątrz rurki panowało takie same ciśnienie. Jako przykład podajemy na rys. 2 krzywą spadku świeżej emisji dla rurki palladowej w ciągu pierwszej godziny przy żarzeniu w temperaturze 1100°C . Krzywa ta była zdjęta dla prądu nasycenia przy 100 Volt na cm. W celu całkowitego wyzbycia się świeżej emisji musiano żarzyć rurkę przy 1200°C w ciągu około 30 godzin.

Po zaniku świeżej emisji badaliśmy wpływ wodoru dyfundującego przez ściankę rurki do próżni, przytem do wnętrza rurki wpuszczano chemicznie czysty i starannie osuszony wodór pod różnemi ciśnieniami w granicach od

1 do 800 mm Hg. Rurki palladowe i osmowe były wówczas żarzone przy temperaturach od 700 do 1200°C co każde 50°C . Przebieg dyfuzji kontrolowano przy pomocy pomiarów katetometrem ciśnienia wodoru od strony wnętrza badanych rurek.



Rys. 2.

Wszystkie nasze badania z rurkami wykazały, iż zarówno rurki z czystego palladu jak i rurki osmowe, po uprzednim starannem wyzbyciu się świeżej emisji, podczas dyfuzji wodoru nie dają żadnej emisji dodatniej.

W przeciwieństwie do powyższego obserwował Richardson¹⁾ wyraźną emisję dodatkową przy dyfuzji wodoru przez rurkę platynową. Jednakże platyna w badaniach Richardsona nie była dostatecznie wyżarzona i posiadała jeszcze silną emisję świeżą, na co zresztą sam Richardson wskazuje w swojej pracy. Sądzymy przeto, iż po zupełnem wyzbyciu się świeżej emisji także i przy platynie nie będzie dodatkowej emisji dodatniej podczas dyfuzji wodoru. Zaobserwowana przez Richardsona dodatkowa emisja, według naszego mniemania, jest spowodowana działaniem chemicznem dyfundującego wodoru na te zanieczyszczenia, które warunkują istnienie świeżej emisji dodatniej.

Rękopis otrzymany d. 9 listopada 1929.

¹⁾ Handb. d. Radiologie, Marx, tom IV, 3, str. 211

Halina Grünbaumówna.

O nowych serjach rezonansowych selenu.

Sur de nouvelles séries de résonance du sélénium.

Sommaire.

Les recherches de MM. Ehrenfeucht¹⁾ et Rosen²⁾ ainsi que celles de M-elle Schmidt³⁾ ont montré que les molécules diatomiques de la vapeur de sélénium absorbant de la lumière monochromatique de fréquence égale à celle d'une raie d'absorption sont capables d'émettre plusieurs raies, formant une série du type

$$r = r_0 - 397,5n + 1,32n^2.$$

Comme source de lumière MM. Ehrenfeucht et Rosen employaient une lampe à mercure, M-elle Schmidt une étincelle de *Mg*.

L'emploi d'une étincelle de *Ca* a permis de déceler deux nouvelles séries de résonance, excitées par les raies $\lambda 3934$ et 3969 .

Une ampoule en quartz, composée de deux parties *a* et *b* (fig. 1), avait été soigneusement évacuée et chauffée pendant plusieurs jours au four électrique à une température de 800°C . Le sélénium y a été introduit ensuite après des distillations répétées dans le vide, puis l'ampoule a été scellée et placée dans deux fours électriques *A* et *B*, dont les températures pouvaient être réglées indépendamment l'une de l'autre, ce qui permettait l'obtention d'une vapeur non saturée de densité et de température convenables.

On excitait la vapeur au moyen d'une étincelle condensée de *Ca*. Le rayonnement commençait à se manifester vers 350°C et atteignait son maximum d'intensité à peu près vers 600°C . Les temps d'exposition atteignaient 50 heures.

¹⁾ C. R. Soc. Pol. de Phys. VII, 1926, 65.

²⁾ Z. S. f. Phys. 43, 1927, 69.

³⁾ C. R. Soc. Pol. de Phys. III, 1928, 279.

Les clichés obtenus montrent deux séries correspondant aux raies excitatrices $\lambda 3934$ et 3969 . Les longueurs d'onde des raies peuvent être exprimées par les formules

$$(1) \quad \begin{aligned} \nu &= 25420 - 382,7m + 1,32m^2 \text{ (raie excitatrice } \lambda 3934), \\ \nu &= 25195 - 376 m + 1,32m^2 \text{ (raie excitatrice } \lambda 3969), \end{aligned}$$

où m désigne le numéro d'ordre de la raie, la valeur $m=0$ correspondant à la réémission de la raie excitatrice.

Les mesures de M. Rosen relatives à l'absorption et à la fluorescence du sélénium nous conduisent à admettre que la réémission de la raie $\lambda 3934$ correspond au passage de l'état excité de la molécule $n'=5$ à l'état normal $n=8$, la réémission de la raie $\lambda 3969$ au passage de $n'=4$ à $n=8$. On peut en déduire les formules

$$(2) \quad \begin{aligned} \nu &= 28517 - 397,5n + 1,32n^2 \text{ (raie excitatrice } \lambda 3934), \\ \nu &= 28292 - 397,5n + 1,32n^2 \text{ (raie excitatrice } \lambda 3969), \end{aligned}$$

dont la concordance avec celles de M. Rosen est complète.

Les raies antistokesiennes, dont l'apparition était à prévoir, n'ont été observées dans aucune des séries. Il faut en chercher la cause dans l'emploi du spectrographe à optique en verre.

La répartition des intensités dans ces deux séries est irrégulière.

Je tiens à remercier M. le Professeur S. Pieńkowski, sous la direction duquel le présent travail a été exécuté, pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer ainsi que pour l'aimable intérêt qu'il a pris à mes recherches.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 21 novembre 1929.

Badania Ehrenfeuchta¹⁾, Rosena²⁾ i Schmidtowny³⁾ wykazały, że dwuatomowe cząsteczki pary selenu, pochłaniając światło jednobarwne o częstości równej częstości jednego z prążków absorpcyjnych, mogą wypromieniować szereg prążków, których częstości dają się ująć we wzór

$$\nu = \nu_0 - 397,5n + 1,32n^2,$$

gdzie n oznacza liczbę kwantową drgania jąder, ν liczbę drgań, odpowiadającą przejściu cząsteczki do stanu niedrgającego ($n=0$).

¹⁾ Spr. i Pr. P. T. F. VII, 1926, 65.

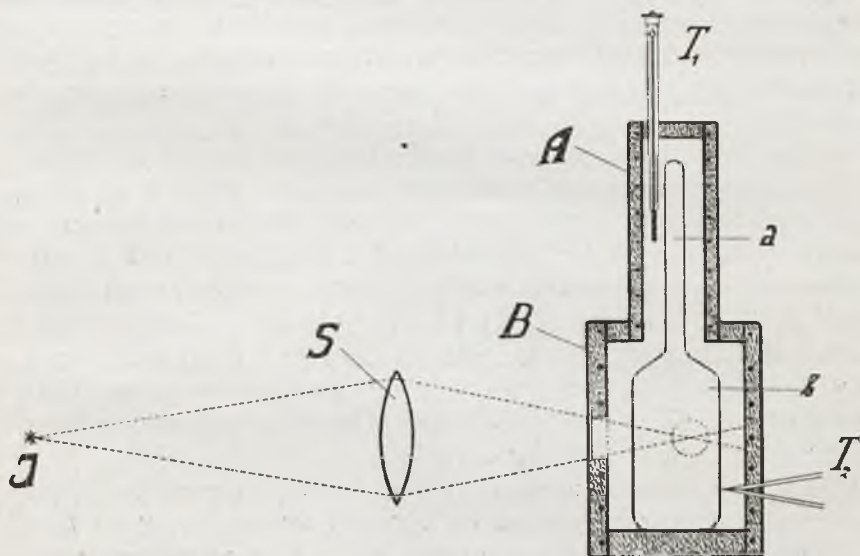
²⁾ Z. S. f. Phys. 43, 1927, 69.

³⁾ Spr. i Pr. P. T. F. III, 1927, 279.

Wzór ten jest w zupełności zgodny z wyprowadzonym przez *Lenza*¹⁾ teoretycznie wzorem ogólnym dla seryj rezonansowych gazów względnie par dwuatomowych. *Ehrenfeucht* i *Rosen* wzbudzali świecenie rezonansowe prążkami rtęci ($\lambda\lambda$ 4046, 4359, 4078, 3650, 3655), *Schmidtówna* prążkiem magnezu λ 4481.

W pracy niniejszej chodziło o znalezienie innych jeszcze prążków, któreby wzbudzały świecenie rezonansowe selenu.

Kierując się położeniem zbadanych przez *Rosena*²⁾ krawędzi pasm absorpcji i fluorescencji selenu, stosowano wzbudzanie świecenia rezonansowego prążkami $\lambda\lambda$ 4811 i 4680 cynku oraz $\lambda\lambda$ 4678, 4663, 4413 i 3613 kadmu. Wskutek zbyt małego natężenia wiązki wzbudzającej światła iskry, czy to *Zn* czy *Cd* (które jednakże wyraźnie wzbudzały świecenie), nie udało się sfotografować widma wiązki wzbudzonej. Zbyt długie zaś naświetlenia uniemożliwiają otrzymanie ostrych prążków. Przy wzbudzeniu natomiast prążkami λ 3934 i 3969 *Ca*, występującymi ze znacznym natężeniem w iskrze, otrzymano świecenie dość silne, pozwalające na poprawne sfotografowanie jego widma.



Rys. 1.

Naczynko kwarcowe, składające się z 2 części, *a* i *b* (rys. 1), zostało umieszczone w piecu elektrycznym, ogrzanym do temperatury 800°C , i starannie odpompowywane przez szereg dni dla usunięcia gazów okludowanych w ściankach.

1) Phys. ZS. 21, 1920, 691.

2) l. c.

Selen, kilkakrotnie przedestylowany w próżni, wdestylowano do naczynka. Podczas odcinania naczynka część aparatury między niem a pompą dyfuzyjną była chłodzona ciekłym powietrzem. Dzięki temu zdołano uniemożliwić przejście pary rtęci z pompy do naczynka i zapewnić czystość selenu.

Naczynko z selenem umieszczono w 2 piecach elektrycznych, *A* i *B*, których temperatury można było regulować niezależnie i w ten sposób otrzymywać w części *b* przegrzaną parę selenu o odpowiedniej gęstości i temperaturze. Temperaturę pieca *A* mierzono przy pomocy termometru rtęciowego, temperaturę pieca *B* przy pomocy ogniwa termoelektrycznego.

Piec *B* był zaopatrzony w 3 okienka kwarcowe, umieszczone na bocznej powierzchni pieca i tworzące między sobą kolejno po kącie prostym. Przez jedno okienko wchodzi wiązka wzbudzająca, przez drugie jest fotografowana wiązka wzbudzona, obserwowana dla kontroli przez przeciwległe okienko trzecie.

Pomimo wyczernienia wewnętrznych ścianek pieca i niewielkich rozmiarów okienek nie udało się usunąć całkowicie światła rozproszonego.

Źródło światła stanowiła iskra wapniowa otrzymana pomiędzy elektrodami węglowymi z wgłębieniami, w których znajdował się wyprażony chlorek wapnia¹⁾. Iskra zasilana była prądem z wtórnego obwodu cewki na prąd 50-okresowy, połączonego równoległe z kondensatorem o znacznej pojemności.

Stosowany początkowo, jako źródło światła wzbudzającego, łuk wapniowy ($CaCl_2$ między elektrodami węglowymi) okazał się, pomimo znacznego natężenia prążków $\lambda 3934$ i 3969 , niepraktyczny. Otrzymane bowiem na kliszy widno pasm cjanowych, pochodzących z rozprożeń, niemal całkowicie pokrywa otrzymane widno świecenia rozonansowego i uniemożliwia pomiary.

Wiązka wzbudzająca rzucana była na naczynko z selenem poprzez krótkoogniskową soczewkę kwarcową i okienko kwarcowe w piecu. Wzbudzone świecenie było kierowane bezpośrednio przez drugie okienko kwarcowe na szczelinę spektrografu szklanego.

Świecenie wzbudzone daje się zauważyć w temperaturze $350^{\circ}C$, przy dalszym wzroście temperatury natężenie jego wzrasta, osiągając maksimum w temperaturze $600^{\circ}C$ (temperatura pieca *A*, regulującego gęstość pary, wynosiła $320^{\circ}C$). Ze względu na niewielkie natężenie wiązki wzbudzonej nawet w warunkach optymalnych czas naświetlania należało prze-

¹⁾ Ten sposób otrzymania iskry *Ca* okazał się w praktyce najwygodniejszy. Stosowanie wapnia metalicznego jest niewskazane ze względu na szybkie jego utlenianie się w powietrzu i powlekanie nieprzewodzącą warstwą *CaO*. Używanie krystalicznego $CaCl_2$ jest niepraktyczne ze względu na jego higroskopijność: po kilku minutach elektrody mokną i iskra przestaje bić.

ciągać do 50 godzin (klisze, naświetlane 10 godzin i 20 godzin wykazywały bardzo słabe zaczernienia prążków).

Długości fal otrzymanych prążków, zmierzone przy pomocy komparatora, dają się ująć we wzory

$$(1) \quad \begin{aligned} \nu &= 25420 - 382,7m + 1,32m^2 & \text{dla serji, wzbudzonej prążkiem } \lambda 3934, \\ \nu &= 25195 - 376m + 1,32m^2 & \text{dla serji, wzbudzonej prążkiem } \lambda 3969, \end{aligned}$$

gdzie m oznacza liczbę porządkową prążka w założeniu, że $m=0$ odpowiada reemisji prążka wzbudzającego.

Przez porównanie ze zbadaniem przez *R o s e n a* widmem absorpcji i fluorescencji selenu można przyjąć, że reemisja prążka $\lambda 3934$ odpowiada przejściu ze stanu wzbudzonego cząsteczki $n'=5$ do stanu normalnego $n=8$, reemisja zaś prążka $\lambda 3969$ przejściu ze stanu $n'=4$ do stanu $n=8$. Stąd dały się wyprowadzić wzory

$$(2) \quad \begin{aligned} \nu &= 28517 - 397,5n + 1,32n^2 & \text{dla serji, wzbudzonej prążkiem } \lambda 3934, \\ \nu &= 28292 - 397,5n + 1,32n^2 & \text{dla serji, wzbudzonej prążkiem } \lambda 3969 \end{aligned}$$

Są one w zupełności zgodne z wzorami, otrzymanymi przez *R o s e n a*.

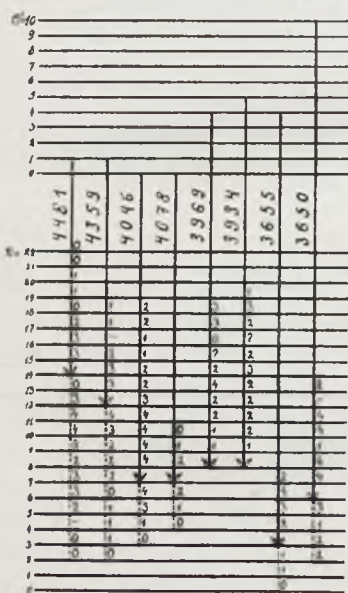
Poniższa tablica daje długości fal i odpowiadające im częstości, otrzymane na podstawie pomiaru kliszy i obliczone według podanych wzorów.

Serja, wzbudzona prążkiem $\lambda 3934$.

m	λ zaobs.	ν zaobs.	ν obl. (1)	ν obl. (2)	n	λ obl.	nat.
0	3934 Å	25420 cm ⁻¹	25420 cm ⁻¹	25420 cm ⁻¹	8	3934 Å	—
1	3994	25038	25039	25045	9	3993	1
2	4056	24655	24660	24672	10	4055	2
3	4120	24271	24283	24302	11	4118	2
4	4182	23912	23910	23934	12	4180	2
5	4248	23545	23540	23569	13	4245	2
6	4313	23186	23171	23207	14	4312	3
7	4384	22810	22806	22847	15	4379	2
8	4450	22472	22443	22490	16	4447	—
9	4537	22041	22083	22145	17	4516	2
10	4594	21768	21725	21783	18	4591	3
11	4664	21440	21370	21434	19	4666	1

Serja, wzbudzona prążkiem λ 3969.

m	λ zaobs.	r zaobs.	r obl. (1)	r obl. (2)	n	λ obl.	nat.
0	3969 Å	25195 cm ⁻¹	25195 cm ⁻¹	25195 cm ⁻¹	8	3969 Å	—
1	4029	24830	24820	24820	9	4029	1
2	4090	24450	24448	24447	10	4090	1
3	4155	24067	24079	24077	11	4154	2
4	4217	23714	23712	23709	12	4217	2
5	4284	23343	23348	23344	13	4284	4
6	4351	22983	22986	22982	14	4351	2
7	4426	22594	22627	22622	15	4421	—
8	—	—	22271	22265	16	4491	—
9	4565	21906	21918	21910	17	4564	3
10	4634	21579	21565	21558	18	4638	3



Rys. 2.

Zwraca uwagę fakt, że w obu serjach wystąpiły tylko prążki, zgodne z prawem *Stokesa*, podczas gdy należało oczekiwać wystąpienia po 8 prążków antistokesowskich w każdej serji. Przyczyny tego należy szukać w zastosowaniu do zdjęć spektrografu szklanego.

Rozkład natężeń w obu serjach jest nieregularny.

Prawdopodobnie pewną rolę odgrywa tu pochłanianie wypromieniowanych prążków przez parę selenu.

Otrzymane wyniki pozwalają uzupełnić schemat seryjny cząsteczki selenu, podany przez *Rosena* i dopełniony przez *Schmidtównę*, w sposób, przedstawiony na rys. 2-gim.

Streszczenie wyników.

I. Wykryto dwie nowe serje rezonansowe selenu, wzbudzone prążkami $\lambda\lambda$ 3934 i 3969 *Ca*. Wzory ich są zgodne z wzorami seryj, otrzymanych uprzednio przez *Ehrenfeuchta*, *Rosena* i *Schmidtównę*.

II. Pochłanianie prążków wzbudzających odpowiada przejściu ze stanu normalnego cząsteczki $n=8$ do stanu wzbudzonego $n'=5$ dla prążka λ_{3934} i przejściu ze stanu $n=8$ do stanu $n'=4$ dla prążka λ_{3969} .

III. Rozkład natężeń w obu serjach jest nieregularny.

Praca niniejsza została wykonana pod kierunkiem Pana Profesora D-ra S. Pieńkowskiego, któremu za cenne rady i wskazówki, życzliwie udzielane mi podczas pracy, składam serdeczne podziękowanie.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 21 listopada 1929.

Marjan Lańcucki.

Sorbcja i reakcje chemiczne w promieniach atomowych.

Über chemische Reaktionen und Sorption der Gase in den Atomstrahlen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Sorption des Stickstoffes während der elektrischen Entladungen in einer Glaskugel (Fig. 3) zwischen Metalldrahtelektroden (*Al*, *Fe*, *W*, *Cu*) untersucht. Die Druckabnahme während der Entladung wurde mit Mac-Leodmanometer gemessen. Die durch Zerstäubung hervorgerufene Gewichtsabnahme der Kathode wurde mit einer Mikrowage bestimmt. Die chemische Zusammensetzung des zerstäubten Niederschlages wurde durch quantitative Analyse bestimmt. Es hat sich dabei ergeben, dass der untersuchte Niederschlag eine chemische Verbindung des Stickstoffes mit dem Metall der Kathode darstellt. Im Falle der Eisenkathode entsprechen die Stoffmengen der Formel FeN . Man bekommt dasselbe Verhältnis, wenn man den Stickstoff aus der Druckabnahme des Gases und das Eisen aus der Gewichtsabnahme der Kathode während der Entladung berechnet. Man kann daraus schliessen, dass für jedes gebundene Stickstoffatom ein Eisenatom zerstäubt wird.

In der Tabelle I sind die Resultate der Messungen zusammengestellt. Die erste Kolonne zeigt die durch chemische Analyse des Niederschlages bestimmte Menge des Eisens im mg. Die zweite Kolonne zeigt die Menge des Eisens aus der Gewichtsabnahme der Kathode bestimmt. Die dritte — die durch chemische Analyse bestimmte Menge des Stickstoffes. Die vierte — die Menge des Stickstoffes aus der Druckabnahme berechnet. Die fünfte Kolonne gibt das Verhältnis der Grammatome ($Fe:N$) aus der chemischen Analyse geschlossen. Die sechste Kolonne gibt dasselbe Verhältnis aus der Gewichts- und Druckabnahme berechnet. Es beträgt im Mittel 1.03

Der erhaltene Niederschlag (FeN) löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Im Wasser ist er unlöslich. Durch den Magneten wird er nicht angezogen; leitet aber die Elektrizität.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Sorption von der Stromstärke, Spannung und dem Gasdrucke ist aus den Kurven der Fig. 8 (*Al*), Fig. 11 (*W*) und Fig. 19 (*Fe*) ersichtlich. Die Ordinaten bedeuten die Gasdrücke im logarithmischen Masstab, die Abszissen die Zeiten in Minuten. Die linke Kurve in allen drei Figuren entspricht der wachsenden Spannung bei konstanter Stromstärke. Die rechte — der konstanten Spannung bei fallender Stromstärke. Die mittleren Kurven entsprechen den verschiedenen, aber für jede Kurve konstantgehaltenen Wattbelastungen. Die Zahlen geben die entsprechenden Werte von Milliampere, Volten und Watten an.

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, dass die Zahl der in der Zeiteinheit gebundenen Stickstoffatome mit wachsender Stromstärke und Spannung zunimmt, dagegen, mit wachsendem Gasdrucke auf dieselbe Wattbelastung bezogen, abnimmt. Die Drahtkathode wurde während dieser Messungen nicht erwärmt.

Um den Einfluss der Kathodentemperatur auf die Sorption des Gases zu untersuchen, wurde die Drahtkathode während der Entladung mit einem besonderen Akkumulatorenstromkreis erwärmt. Die Spannung der Gasentladung wurde konstant gehalten; die Wattbelastung der Entladung hat sich infolge der Kathodenerwärmung nur unwesentlich geändert. Die Geschwindigkeit der Sorption ist grösser geworden. Die Kurven Fig. 9 (*Al*), Fig. 12 (*W*) und Fig. 20 (*Fe*) geben die Messresultate wieder. Die Abszissen sind die Zeiten in Minuten, die Ordinaten — die entsprechenden Drucke in mm Hg. Die bei jeder Kurve linksstehenden Zahlen bedeuten die Wattbelastungen des Heitzdrahtes, die rechtsstehenden Zahlen bedeuten die Milliampere, Volten und Watten der Gasentladung.

Um den Einfluss der Kathodentemperatur auf die kathodische Zerstäubung zu untersuchen, wurde die Gewichtsabnahme der Kathode während der Entladung mit kalter und nachher mit erwärmter Kathode bestimmt. Die Tabelle II stellt die Werte der Gewichtsabnahme in mg zusammen. Die dritte Kolonne gibt die Gewichtsabnahme infolge der Zerstäubung bei kalter Kathode; die vierte — bei erhitzter Kathode; die fünfte gibt die Gewichtsabnahme infolge der Erhitzung ohne Gasentladung. Die Dauer der Beobachtung betrug drei Stunden. Die Spannung der Gasentladung betrug 700 Volt. Die siebente und achte Kolonne der Tabelle II geben die Werte der Milliampere Minuten der Gasentladung ohne und mit Erhitzung der Kathode wieder. Die ersten zwei Reihen der Tabelle II entsprechen der *Fe*-Kathode; die letzten drei Reihen — der *Pt*-Kathode. Aus den Zahlen der Tabelle II folgt, dass die Kathodenzerstäubung während der Gasentladung durch Erwärmung der Kathode wesentlich beschleunigt wird, und dass die Gewichtsabnahme der Kathode bei derselben Temperatur, aber ohne Gasentladung nur sehr gering ist. Dadurch wird die Annahme plausibel gemacht, dass die Kathodenzerstäubung durch lokale Verdampfung

pfung unter dem Einfluss der Kanalstrahlen hervorgerufen wird und unter Mitwirkung der chemischen Kräfte zustande kommt.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Stärke des Heizstromes sehr gering. Bei der Kurve Nr. XIV (Fig. 12) betrug die Belastung 3,5 Watt; bei der Kurve Nr. XII (Fig. 12) ca 11 Watt. Die Entladungsspannung war konstant (800 Volt).

Geht man zu den höheren Belastungen über, so bekommt man die Sorption des Gases schon bei viel niedrigeren Entladungsspannungen. In der Fig. 15 sind die Messungsergebnisse für die Belastungen (Wolframdraht, 0,17 mm Durchmesser) von 10 bis 20 Watt und für die Entladungsspannung 80—200 Volt wiedergegeben (Zeit-Abszissen, Druck in mm Hg-Ordinaten). Die Kurven sind in der Weise aufgenommen, dass zuerst (erste zwei Punkte) der Druck ohne Heiz- und Entladungsstrom gemessen wurde. Dann wurde der Heizstrom eingeschaltet (die nächsten drei Punkte). Dann wurde die Spannung zwischen die Elektroden eingeschaltet (Punkt *P*). Im Punkte *K* wurde die Entladungsspannung wieder ausgeschaltet. Die letzten zwei Punkte sind ohne Heizstrom aufgenommen.

Aus dem Verlaufe der Kurve Nr. I Fig. 15 ist ersichtlich, dass bei 10 Watt (Belastung) und 195 Volt (Elektrodenspannung) noch keine Sorption des Gases stattfindet. Es genügt aber dieselbe Elektrodenspannung, um bei der Belastung mit 15 Watt schon merkliche Sorption hervorzurufen (Kurve Nr. II, Fig. 15). Bei 20 Watt Belastung genügt schon die Entladungsspannung von 80 Volt um dieselbe Sorption des Gases zu erhalten (Kurve Nr. III). Vergrößert man die Entladungsspannung auf 100 und 200 Volt bei derselben Belastung (20 Watt), so steigt die Geschwindigkeit der Sorption (Kurve Nr. IV und V).

Die Kurven der Fig. 16 sind in derselben Weise für höhere Belastung (25 und 37,5 Watt) aufgenommen. Man ersieht daraus, dass je grösser der Heizstrom ist, desto kleinere Entladungsspannung dieselbe Sorption hervorruft. Es genügen schon 25 Volt der Entladungsspannung, um merkliche Sorption bei 37,5 Watt der Belastung zu erhalten.

Geht man zu noch höheren Belastungen (50 Watt) über, so kann man die Spannung zwischen den Elektroden ganz unterdrücken und bekommt man trotzdem eine merkliche Sorption des Gases (Fig. 14). Die zwei unteren Kurven der Fig. 14 (62,5 und 75 Watt) sind ohne Spannung zwischen den Elektroden aufgenommen. Die dabei angegebenen Zahlen (16,9 und 17,4 Volt) entsprechen dem Spannungsfall längs der geheizten Drahtkathode.

Die oben beschriebenen Versuche lassen sich nur dann sauber reproduzieren, wenn für gute Entgasung des Drahtes gesorgt ist. Bei derselben Temperatur (62,5 Watt Belastung) zeigt der frische Draht die Gasentwicklung (obere Kurve der Fig. 13) statt der Sorption (Fig. 14 unten). Das allmähliche Fortschreiten der Entgasung mit wachsender Belastung für den

frischen Wolfrahmdraht zeigt die Fig. 13; für den Draht nach 60 Brennstunden — die Fig. 14 links; für den Draht nach 90 Stunden — die Fig. 14 rechts.

Aus der Fig. 14 (links) ist ersichtlich, dass nach 60 Brennstunden bei 5, 12,5 und 20 Watt noch keine Gasentwicklung stattfindet. Sie beginnt erst bei 25 Watt, erreicht bei 37,5 Watt ihr Maximum. Bei 50 Watt gesellt sich die Sorption dazu und hält Gleichgewicht mit der Gasentwicklung; bei 62,5 Watt überwiegt schon die Sorption.

Aus der Fig. 14 (rechts) ist ersichtlich, dass nach 90 Brennstunden der maximale Wert der Gasentwicklung bei 37,5 Watt sehr abgenommen hat.

Die Sorption des Gases bei noch grösserer Belastung (92,5 und 95 Watt) zeigt die Fig. 17. Im Punkte *P* (obere Kurve Nr. VII) ist die Spannung von 15 Volt an die Elektroden gelegt worden, im Punkte *K* wieder ausgeschaltet. Man merkt deutlich die Zunahme der Sorption beim Anlegen der Spannung von 15 Volt. Das Anlegen der Spannung von 25 Volt bewirkt die schnellere Sorption (Fig. 17 Kurve Nr. V). Noch schnellere Sorption tritt bei 140 Volt auf (Kurve Nr. IV).

Für die saubere quantitative Reproduzierbarkeit der Sorptionserscheinungen und der Charakteristik der Gasentladungen ist wichtig, dass der zerstäubte Beschlag der an der Glaswand und an den Glasträgern haftet, in der Entladung nicht teilnimmt. Wird dieser Beschlag zur Kathode, so wächst beträchtlich die Stromstärke der Entladung, ohne entsprechenden Zuwachs der Sorption zu bewirken.

In der Fig. 21 sind die Resultate der entsprechenden Messungen wiedergegeben. Die sämtlichen Kurven sind mit demselben Anfangsdruck (0,2 mm) aufgenommen. Die Kathode war nicht geheizt. Es wurde Eisendraht, als Kathode benutzt.

Die Kurve Nr. XXVI (1,42—0,42 mA) ist mit der Röhre ohne Beschlag aufgenommen. Die Kurve Nr. XXXII ist nach längerem Gebrauch der Röhre aufgenommen. Man konnte das kathodische Leuchten deutlich auch an der Glasstange sehen, die als Stütze für den Draht der Kathode diente. Die Stromstärke ist grösser geworden (2,48—1,14 mA). Die Sorption ist dieselbe geblieben. Dann wurde ein doppelt so langer Draht in dieselbe Röhre als Kathode eingesetzt. Die Stromstärke ist entsprechend der grösseren Kathoden-Oberfläche grösser geworden (4,12—0,7 mA, Kurve Nr. XXXIII). Die Sorption hat ebenfalls zugenommen, da die Metalloberfläche wirksam ist. Um zu zeigen, dass der zerstäubte Niederschlag keine wirksame Kathodenoberfläche darstellt, entfernt man ganz die lange Drahtkathode. Die Entladung ging allein vom Niederschlag an der Glasstange. Die Stromstärke betrug 1,3—1,1 mA (Kurve Nr. XXXVII). Der Beschlag wurde teilweise zerstäubt. Die Sorption blieb vollständig aus. Daraus kann man

schliessen, dass die kathodische Zerstäubung des Niederschlages, der, wie oben gezeigt, aus dem FeN besteht, keine Sorption des Gases verursacht.

Die primäre Ursache der Sorption ist anscheinend die chemische Reaktion der Kanalstrahlteilchen beim Anprall an die Kathode, nicht die Zerstäubung der Kathode selbst. Dafür spricht auch noch der folgende Versuch mit einer Aluminiumkathode. Lässt man die Entladung bei höherem Druck (0,2 mm Hg) durchgehen, so bildet sich an der Aluminiumkathode ein schwarzer Beschlag, der erst bei kleineren Drucken (0,05 mm Hg) und höheren Spannungen (1000 Volt) allmählich verschwindet. Die chemische Analyse zeigt, dass der Beschlag aus einer chemischen Verbindung des Stickstoffes mit Aluminium besteht. Daraus kann man schliessen, dass die Sorption des Stickstoffes bei günstigen Bedingungen auch ohne kathodische Zerstäubung zustande kommen kann. Nimmt man noch die oben erwähnte Tatsache dazu, dass die kathodische Zerstäubung des Eisennitrids ohne merkliche Sorption des Stickstoffes verläuft, so kann man sich folgendes Bild über diese Erscheinungen anschaulich machen. Die schnellen Kanalstrahlteilchen [primäre Atomstrahlen nach J. Stark (5)] besitzen beim Anprall an die Kathode genügende Energie, um in eine endotherme chemische Verbindung mit dem Kathodenmaterial einzugehen. Dadurch kommt die Sorption des Gases zustande. Der Energieüberschuss der primären Atomstrahlen erteilt den in dieser Weise entstandenen Teilchen der Verbindung die Geschwindigkeitskomponente in der Richtung von der Kathode in den Gasraum, wodurch die Zerstäubung der Kathode (sekundäre Atomstrahlen nach J. Stark) zustande kommt. Die Erwärmung der Kathode begünstigt die Sorption dadurch, dass wegen grösserer Energie des Metallteilchens, schon kleinere Geschwindigkeit des primären Atomstrahles für das Zustandekommen der chemischen Reaktion genügt. Bei der glühenden Kathode entstehen die Atomstrahlen aus den Teilchen des Kathodenmaterials und beim Anprall an die ruhenden Gasteilchen treten mit ihnen in eine chemische Verbindung ein.

Die primäre Erscheinung ist danach die Bindung des Gasteilchens durch Entstehen der chemischen Verbindung. Sie bewirkt die Sorption des Gases bei kleineren Spannungen der Entladung auch ohne kathodische Zerstäubung. Die sekundäre Erscheinung ist die kathodische Zerstäubung der Verbindung, die durch Energieüberschuss der primären Atomstrahlen hervorgerufen ist. Die Zerstäubung kann auch ohne Sorption des Gases zustande kommen, wenn die chemischen Valenzen des Kathodenmaterials von vornherein schon gesättigt sind (der zerstäubte Beschlag als Kathode.)

1. W s t ę p.

Cząstka materjalna, której masa jest wielkością rzędu mas atomów albo drobin, poruszająca się z szybkością większą niż to odpowiada temperaturze otoczenia, stanowi promień atomowy.

Rozróżniamy według J. S t a r k a (5) trzy rodzaje promieni atomowych: promienie atomowe dodatnie, neutralne i ujemne. — Ujemne i dodatnie mogą powstać np. w silnem polu elektrycznem drogą jonizacji gazu. Tworzące je wówczas atomy będą miały nadmiar lub brak elektronów i będą podlegały w polu elektrycznem przyśpieszeniu, w polu magnetycznem odchyleniu. Jako jony będą też zdolne do reakcyj chemicznych. Promienie atomowe neutralne składają się z atomów, nie posiadających ładunku elektrycznego. Powstają np. przez parowanie metalu w próżni lub w gazie o bardzo małem ciśnieniu, w temperaturze, w której nie następuje jeszcze emisja elektronów. Ta może bowiem już być przyczyną ładunku atomu opuszczającego najbliższe otoczenie parującego ciała. W pracy niniejszej będą przeprowadzane badania sorbcji i reakcyj chemicznych w promieniach atomowych, uzyskiwanych już toprzez parowanie metalu w wysokiej temperaturze i pod małem ciśnieniem, jużto w promieniach otrzymywanych podczas rozładowań elektrycznych w lampie o elektrodach metalowych.

Zdawałoby się, iż niema rzeczy prostszej jak otrzymanie promieni atomowych przez parowanie metalu w próżni. Jednakowoż tak nie jest. Pierwszą myślą, która nasuwała się przy opracowywaniu metody otrzymywania promieni atomowych, było sporządzenie piecyka elektrycznego w postaci łożki czy tygielka porcelanowego, czy wreszcie rurki kwarcowej, w którymby można było ogrzać metal do pożądanej temperatury. I jeśli chodziło o temperaturę, piecyk taki dał się wykonać, zwłaszcza dla metali o niższym punkcie topnienia. Ale nie tylko warunkom temperaturowym musiał odpowiadać dany piecyk. Chcąc badać przebieg reakcyj w lampie między metalem względnie jego parami a jakimś gazem, należało mieć pewność, iż tylko reakcje, zachodzące między badanemi ciałami, będą miały wpływ na zmiany ciśnienia gazu w lampie; nie mówiąc oczywiście o wpływie zmian temperatury samej lampy i zawartych w niej ciał na ciśnienie. Tym warunkem żaden sporządzony piecyk nie odpowiadał. Przy podwyższaniu temperatury materiałów, z których się składał, następowało w próżni tak obfite wydzielanie się z nich gazów, iż o żadnych pomiarach nie było mowy. Co gorsze, wydzielanie to małało tylko bardzo nieznacznie z czasem ogrzewania. Udawało się wprawdzie po kilkudziesięciu godzinach wygrzewania uzyskiwać warunki, w których przez stosowanie poprawek możnaby było dokonywać pomiarów, ale wtedy piecyk był już zupełnie zniszczony, czyto z powodu przepalenia się, względnie przetopienia i odparowania drucików platynowych piecyka (ogrzewanych prądem), czyto wskutek rozkładu izolacji, pyreksu i t. p. tak, iż po otwarciu lampy celem wydobycia go i naładowania odpowiednim

metalem, bez bardzo znacznych poprawek, wymagających znów odgazowania, piecyk nie był do użycia.

Wydzielanie się gazów stanowiło też ważną przeszkodę w otrzymywaniu promieni atomowych inną metodą, mianowicie przez ogrzewanie metali w postaci drucików prądem elektrycznym. — Pominąwszy zaburzenia, które wprowadza się tu przez spadek napięcia na żarzoną druciku, bo napięcie to przez stosowne dobranie oporu drucika dawało się odpowiednio zmniejszyć, metoda ta była o tyle dogodniejsza, że po kilkudziesięciu godzinach żarzenia uzyskiwało się warunki, w których można było przystąpić wprost do pomiarów, nie potrzebując otwierać aparatury.

Na wykresach rysunku 13 i 14 można śledzić przebieg wyżarzania i odgazowywania drucika wolframowego w atmosferze azotu. Ogrzewanie drucika wolframowego powoduje różne zmiany ciśnienia gazu w lampie, różne jego względne wydzielanie się z drucika, zależnie od tego, jaką moc elektryczną zużywamy na jego ogrzewanie, czyli do jakiej temperatury go ogrzewamy. Jeżeli weźmiemy świeżo założony drucik pod uwagę, to już słabe ogrzanie go powoduje wydzielanie się gazu, które rośnie z temperaturą drucika, ale do pewnej granicy. Po przekroczeniu temperatury granicznej intensywność wydzielania się zaczyna maleć, zbliża się do zera, aż wreszcie przy dalszem podwyższeniu temperatury następuje niżka ciśnienia. Niżka ta jest spowodowana omawianą później sorbcją.

Inaczej zachowuje się drucik poprzednio już jakiś czas żarzony. Rysunek 14 przedstawia nam zachowywanie się podczas żarzenia drucika wolframowego, żarzonego już przez czas 60 i 90 godzin. Różnica między drucikiem nieżarzoną a przez jakiś czas żarzoną polega na tem, iż małe ilości energii elektrycznej nie powodują już dla tego drugiego wydzielania się gazów. Gazy zaadsorbowane na powierzchni zostały już doszczętnie usunięte. Dopiero większe ilości energii powodują dalsze wydzielanie się gazów, ale i to z czasem żarzenia maleje. Można to zauważyć przez porównanie dwu krzywych (IX i XV) dla takiej samej mocy elektrycznej 37,5 watów a różnych czasów żarzenia. Po 90 godzinach żarzenia można uważać drucik praktycznie za wyżarzony i odgazowany. — Śledząc przebieg przesuwania się temperatury, której odpowiada maximum wydzielania gazów, w zależności od czasu wyżarzania, można dojść do wniosku, że i po 90 godzinach żarzenia drucik w wysokich temperaturach wydziela jeszcze gazy, lecz że zjawiska tego nie można zaobserwować z powodu zjawiającej się równoczesnej sorbcji gazu.

Promienie atomowe, powstające podczas rozładowań elektrycznych, są to w przeważnej części promienie kanalikowe. — Ponieważ zjawiska sorbcji i reakcyj chemicznych, zachodzące w promieniach kanalikowych, są ściśle związane z innymi zjawiskami, zachodzącymi w tych promieniach, przeto należy się z nimi bliżej zapoznać. Najważniejszym z nich i najcie-

kawszem jest rozpylenie katodowe metali odkryte przez Goldsteina. Z cech zewnętrznych znane ono było już dawniej. Zaobserwować można je najlepiej w lampach Roentgena, których ściany ulegają podczas rozładowań elektrycznych poczernieniu i nabierają połysku zwierciadlistego wskutek osadzenia się na ich wewnętrznych stronach doskonale rozdrobnionego materiału rozpylonej katody. Intensywność tego rozpylenia — poza oceną wzrokową — można zmierzyć dokładniej albo przez zważenie katody przed i po rozpyleniu, albo przez zważenie części rozpylonej, schwyciwszy ją na odpowiedniej płytce. Pominąwszy inne zalety i wady obu tych sposobów pomiaru rozpylenia katodowego, zaznaczyć na tem miejscu należy, iż w pracach, w których posługiwano się tą drugą metodą celem dokonania pomiaru rozpylenia katodowego *Cu*, *Al*, *Fe* i *W* (badane przez autora metale) w atmosferze azotu, popełniono niedokładności z powodu nieuwzględnienia stwierdzonego w niniejszej pracy faktu, iż nalot schwytany na płytkach nie jest czystym metalem, ale jego związkami chemicznymi z azotem, względnie mieszaniną tegoż związku z metalem. — Prawdopodobnie i inne jeszcze metale, z którymi nie przeprowadzono w tej pracy badań, rozpylone reagują chemicznie z azotem jedne w mniejszym, drugie w większym stopniu tak, iż nawet wartości względne zmierzonej tą drogą intensywności rozpylenia mogą być błędne.

Rozpylenie katodowe zależy od bardzo wielu czynników, zmieniających się często w ciągu nieodzownego do pomiaru czasu trwania doświadczenia zupełnie od nas niezależnie, zaś w zależności od zmieniającego się skutkiem sorbcji ciśnienia. Czynnikiemi temi są: spadek katodowy, natężenie prądu i jego gęstość, temperatura katody i skład gazu; inne czynniki od ciśnienia niezależne to materiał i powierzchnia katody. Według dotychczasowych prac [zestawienie literatury znaleźć można w Handbuch der Experimentalphysik (19,20)], zależność rozpylenia katodowego od tych czynników przedstawia się następująco. Ciśnienie: czystego efektu zależności rozpylenia katodowego od ciśnienia nie uzyskano, z powodu ściśle związanych z niem innych czynników: spadku katodowego i natężenia prądu. Granquist, Holborn-Austin i Kohlschütter (4) podają zgodnie, iż rozpylenie katodowe ze spadkiem ciśnienia wzrasta.

Co do zależności rozpylenia (katodowego) od spadku katodowego, zdania różnych badaczy są różne. Podczas gdy Granquist mówi o proporcjonalności między spadkiem katodowym a rozpyleniem, Holborn i Austin a także Kohlschütter podają tę zależność we wzorze

$$\Delta P = K (V_k - V'),$$

gdzie ΔP = ilość rozpylonego materiału katody,

K = stała zależna od materiału katody,

V_k = spadek katodowy,

V' = pewna wartość napięcia, wynosząca u *Holborna* i *Austina* 4—500 V, u *Kohlschüttera* 420 i 570 V.

Z wzorów tych wynika, że rozpylenie katodowe jest proporcjonalne do spadku katodowego począwszy dopiero od pewnej jego wartości granicznej $V_k = V'$, poniżej której rozpylenie nie zachodzi. Wysznuo stąd wniosek, iż rozpylenie katodowe zachodzi tylko przy anormalnym spadku katodowym. W przeciwieństwie do wyników prac *Holborna* i *Austina* oraz *Kohlschüttera* znalazł *Blechschmidt* (II), iż przy małych wartościach spadku katodowego rozpylenie asymptotycznie zbliża się do zera, nie osiągając go jednak wcale na granicy normalnego i anormalnego spadku katodowego.

Zależność rozpylenia katodowego od natężenia prądu trudna jest do zmierzenia, gdyż w zakresie anormalnego spadku katodowego wraz z natężeniem prądu rośnie też spadek katodowy. Z wyjątkiem *Granquista*, który podaje, iż rozpylenie katodowe wzrasta proporcjonalnie do kwadratu natężenia prądu, inni badacze (*Holborn-Austin*, *Kohlschütter* i *Blechschmidt*) dochodzą do przekonania, iż rozpylenie katodowe jest proporcjonalne do natężenia prądu, a tem samem do czasu i do ilości przepłyniętej elektryczności.

Od temperatury katody, według prac *Granquista* i *Blechschmidta*, rozpylenie katodowe nie zależy.

Jeżeli chodzi o zależność rozpylenia katodowego od materiału katody, to różne metale ulegają w tych samych warunkach różnemu rozpyleniu, a utworzony z nich przez *Blechschmidta* i *Güntherschultze* (12) szereg, w żadnym wypadku nie odpowiada szeregom układu perjodycznego pierwiastków. Jest on dla metali szlachetnych niezależny od rodzaju gazu, w którym przeprowadzano doświadczenie. Inne metale wykazują jednakowoż inne zależności, tłumaczone przez autorów reakcjami chemicznymi zachodzącymi między metalem katody a gazem wypełniającym lampę. W jednym wypadku np. dla *Mg* i *Al*, reakcje chemiczne wpływają ujemnie na szybkość rozpylenia katodowego wskutek pokrywania się katody produktem reakcji, w drugim np. ołów w atmosferze wodoru, dodatnio.

Wpływ gazu (w którym przeprowadzano badania) na rozpylenie katodowe jest tego rodzaju, iż rozpylenie katodowe wzrasta z ciężarem atomowym gazu.

W ciągu badań, przeprowadzanych nad rozpyleniem metali, wyłoniło się kilka teorii, tłumaczących mniej lub więcej udalnie to zjawisko. Z nich na uwagę zasługują: teoria *Hittorfa* parowania, która upadła po ogłoszeniu prac *Granquista* o niezależności rozpylenia katodowego od temperatury katody; teoria *Kohlschüttera* elektrochemiczna: katjon, uderzający o katodę, posiada o wiele większą energję kinetyczną, aniżeli ją posiadają atomy o bardzo nawet wysokich temperaturach. Dzięki

tej olbrzymiej energii mogą powstawać lotne związki chemiczne metalu z gazem, które jednak wskutek swego bogactwa energetycznego nie są trwale i natychmiast po ostygnięciu poniżej temperatury swej egzystencji eksplozywnie się rozpadają, wydzielając metal w stanie rozpylonym.

Sam Kohlsc hütter oddaje pierwszeństwo teorii promieni atomowych Starka: promienie kanalikowe, składające się z szybko poruszających się cząstek materialnych o masie atomu względnie cząsteczki, padając na jakies ciało (katodę), wyzwala ją na niem część swej energii kinetycznej, udzielając trafionym na powierzchni ciała atomom szybkości w swoim pierwotnym kierunku. Jeżeli nadana prędkość jest odpowiednio duża i skierowana na zewnątrz ciała, atom opuszcza swoje dawne położenie, dając początek nowemu promieniowi materialnemu, promieniowi atomowemu wtórnemu. Ilość tych emitowanych w ten sposób atomów, czyli rozpylenie katodowe będzie zależało od:

1. padającej w jednostce czasu ilości promieni atomowych pierwotnych (natężenie prądu),
2. od ich energii kinetycznej (masa atomu, spadek katodowy),
3. od pracy potrzebnej na wyrzucenie atomu metalu katody poza obręb działania innych (spójność, temperatura),
4. wreszcie od masy wyrzucanego atomu (ciężar atomowy materiału katody).

Teoria ta, zbudowana na podstawie teorii rozładowań elektrycznych, została dzięki późniejszym badaniom Hippela (15,16) częściowo potwierdzona, częściowo zmieniona i rozszerzona. Hippel, rozpatrując proces rozpylenia katodowego z punktu widzenia termodynamiki, doszedł do przekonania, iż rozpylenie katodowe jest jednak procesem parowania, przyczem proces ten odbywa się w ściśle ograniczonych miejscach na katodzie (w każdej chwili różnych), posiadających, dzięki wyładowaniu się na nich energii kinetycznej uderzającego katjonu, bardzo wysoką temperaturę. W twierdzeniu tem oparł się on częściowo na wynikach swej pracy, w której drogą spektroskopową znalazł, iż atomy, opuszczające rozpyloną katodę, nie posiadają żadnego ładunku.

Baum (17), badając odchylenie promieni atomowych wtórnych w polu magnetycznym, otrzymał podobne do Hippela wyniki, iż atomy katody rozpylanej w chwili opuszczania powierzchni katody rzeczywiście nie posiadają ładunku elektrycznego, nabywają go jednakże w dalszej części swego biegu.

Sorbicją gazu, zachodzącą podczas rozładowań elektrycznych, zajmowało się wielu badaczy. Erich Pietsch w swoim artykule p. t. Gasabsorption unter dem Einfluss der elektrischen Entladung (10) wymienia ich około 130. Z nich tylko niektórzy, jak Soddy i Mackenzie, Brodetzky i Hodgson zwrócili uwagę na związek, istniejący między

sorbacją a rozpyleniem katodowym, nie starając się zgłębić tej zależności. Zajął się nią dopiero bliżej P a w ł o w (18).

Badając sorbcję azotu podczas wyładowań elektrycznych w lampie o elektrodach metalowych, stwierdził P a w ł o w , że:

1. sorbcja azotu zachodzi tylko wtedy, kiedy użyte do rozładowań napięcie przekracza 600 V;
2. że przyczyną sorbcji jest reakcja chemiczna między wzbudzonym azotem a rozpylanym metalem katody i wreszcie,
3. że azot w lampie do rozładowań reaguje tylko z tym metalem, który jest użyty za katodę, mimo obecności innych metali (np. *Hg*) o dużej nawet prężności pary w danej temperaturze.

Na podstawie tych wyników wysnuł on wniosek, iż tworzenie się azotków metali jest możliwe dopiero wówczas, gdy zachodzi rozpylenie katodowe metalu, którego azotek chcemy otrzymać. Zatem ścisły związek między rozpyleniem katodowym a sorbcją. Jeżeli taki istnieje, to sorbcja w danych warunkach ciśnienia i temperatury powinna zachodzić pod każdym napięciem, powodującym rozpylenie katodowe metali, a to według B l e c h s c h m i d t a z obniżaniem spadku katodowego a tem samym napięcia na elektrodach zbliża się asymptotycznie do zera. Z danych podanych w pracy P a w ł o w a na rys. 3 dla krzywych IV, V, VI możnaby wywnioskować, iż musiało tam zachodzić wówczas rozpylenie katodowe; dlaczego zatem nie było równocześnie związanej z nim sorbcji azotu? Czy istnieją granice ważności twierdzenia P a w ł o w a , czy brak sorbcji był tylko winą warunków pomiaru, czy może dotychczasowe wiadomości nasze o rozpyleniu katodowym są zbyt skąpe, było to rzeczą niewiadomą.

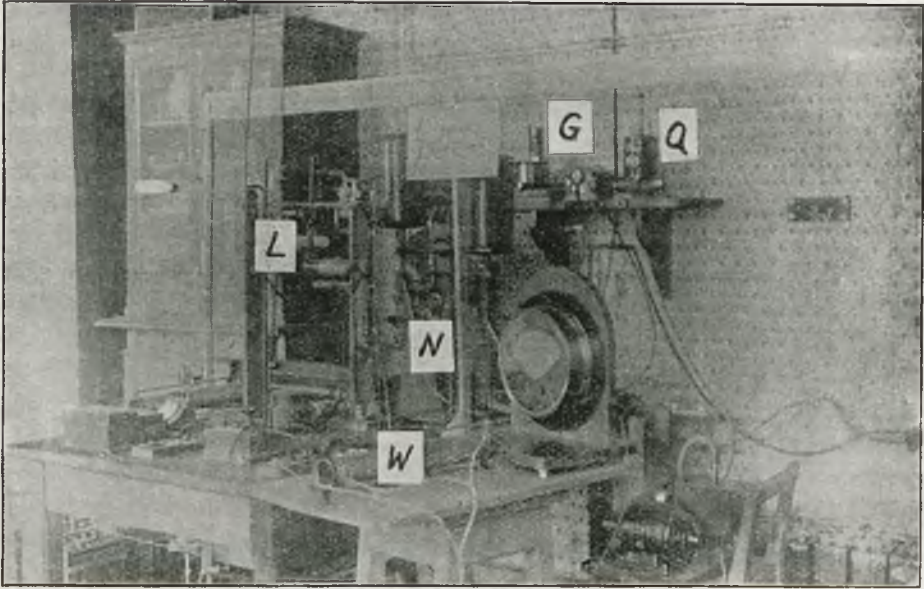
2. C e l p r a c y .

Ze stwierdzonej przez P a w ł o w a zależności między rozpyleniem katodowym a sorbcją i reakcją chemiczną wynikałoby, iż szybkość sorbcji powinna zależeć od tych samych czynników, od których zależy intensywność rozpylenia katodowego. Zbadanie czy rzeczywiście istnieje ta zależność, czy szybkość reakcji zależy od tych samych czynników, od których zależy intensywność rozpylenia katodowego metali, było celem niniejszej pracy.

3. A p a r a t u r a .

Aparaturę (rys. 1) zestawiono według szkicu schematycznego przedstawionego na rys. 2. Lampa *L* składała się z kolby zaopatrzonej w rurkę *R*, służącą do połączenia jej z resztą aparatury, oraz z dwóch pod kątem prostym stojących do siebie tubusów. Na tubusy te zachodziły rury pyreksowe,

zamknięte z jednej strony i zaopatrzone w podwójne elektrody z grubego drutu miedzianego w ten sposób, iż elektrody te wraz z częścią rozpiętego między nimi drucika wolframowego (lampa ta służyła tylko do pewnej



Rys. 1.

części pomiarów z wolframem) były osłonięte osobnymi rurkami pyrekso-

wemi. Uszczelniano lampę lakiem białym i piceiną. Ze względu na te

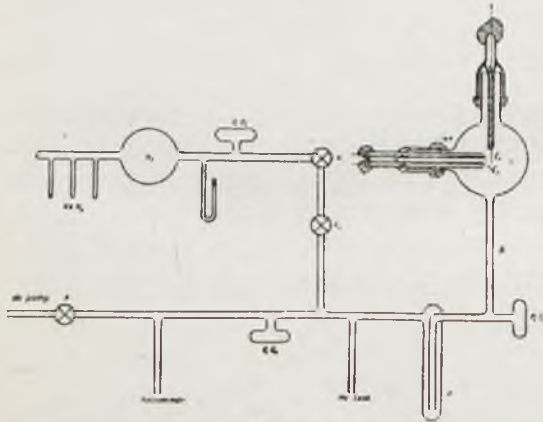
uszczelnienia chłodzono ją podczas pomiarów przez zanurzenie do naczynia z przepływającą wodą.

Przewody odpowiednio izolowano. Przez płótkę służącą do wymrażania par Hg , łączyła się lampa z głównym rurociągiem aparatury, z którego prowadziły odgałęzienia do:

1. agregatu pomp dyfuzyjnych Volmerra i Langmuira, próżni wstępnej i pompy olejnej kapslowej Gaedego;

2. do przyrządu N_2 , służącego do wy-

wiązywania i przechowywania azotu, otrzymywanego przez rozkład azotku sodu (N_3Na) w temp. $320^\circ C$. Przyrząd ten, a właściwie odpowiedniego kształtu

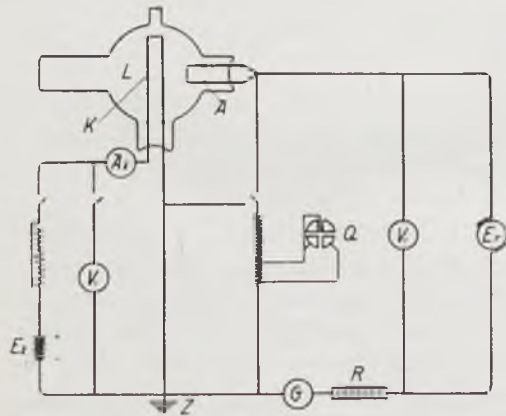


Rys. 2.

dogodna do częstego otwierania, zastąpiono nową, przedstawioną na rys. 3. Dawne tubusy zostały wykształcone w szlify *S*, w które wchodziły odpowiednio doszlifowane korki szklane, wewnątrz puste, od strony lampy zamknięte, z wlutowanymi dwiema platynowymi elektrodami *Pt*. Z jednej strony były te elektrody połączone lutem twardym z drutami miedzianymi *Cu*, a te wyprowadzone na zewnątrz. Dodatkowe korki zwykle *G* utrzymywały je w stałej od siebie odległości celem uniknięcia zwarcia. Z drugiej strony elektroda platynowa była połączona z drutem katody względnie anody przez złożenie i owinięcie miejsca złożenia cienkim drucikiem platynowym. Wymiana materiału katody lub zdjęcie jej bez uszkodzenia celem zważenia, nie przedstawiała przy tego rodzaju połączeniu żadnej trudności. Miejsca połączeń były osłaniane przed rozpyleniem zapomocą odpowiednio obtopionych rurek pyreksowych *O*. Katoda, o ile sztywność materiału nie pozwalała na to, aby samorzutnie utrzymywała się w poziomie, była podparta zapomocą cienkiego pręcika szklanego *P*, przylutowanego do szklanego korka i osłoniętego na całej prawie długości rurką *R*. Końcowa część pręcika była przewężona tak, iż już w rurce nie kontaktowała z jej ścianami. Tego rodzaju podparcie wprowadzono celem uniknięcia szkodliwego kontaktu między katodą a nalotem. Rura *Z* płasko zakończona pozwalała wglądać do lampy nawet w czasie, kiedy część jej kulista pokryła się ciemnym nalotem. Szlify między tubusami a szklanymi korkami były na bardzo małej części zewnętrznej pociągane ciągliwym smarem *R a m s a y a*, dzięki czemu po wypompowaniu powietrza z aparatury smar zostawał wciągany zaledwie do $\frac{1}{3}$ długości szlify. Wymrażanie par *Hg* w lampie okazało się na podstawie prac Blechschmidta i Pawłowa

zbytecznym. Blechschmidt nie znalazł żadnej różnicy ani w grubości warstwy nalotu, ani w jego składzie przy i bez wymrażania par *Hg* w lampie. Pawłow w otrzymanym przez siebie osadzie nie stwierdził obecności rtęci mimo, iż „widmo poświaty ujemnej wskazywało na obecność azotu i rtęci w stanie wzbudzonej”.

Materiał, używany na elektrody (katoda i anoda przy tem samym doświadczeniu zawsze z tego samego metalu), w wypadku



Rys. 4.

ku *Fe*, *Al* i *Cu* stanowiły metale chemicznie czyste, przetopione w próżni celem usunięcia gazów zaadsorbowanych w procesach przeróbki, dostarczone przez firmę *W. C. Heraeus* w Hanau.

Kształt elektrod: katodę stanowił drut o 0,3 mm średnicy, około 18 cm długi; anodę, drut o tej samej średnicy i długości 6 cm. Odstęp elektrod wynosił około 3 cm.

Schemat połączeń elektrycznych przedstawiony jest na rys. 4. Stałego napięcia od 220 do 3 000 V dostarczała przetwornica E_r , którą można było obciążać prądem do 0,5 amp. Zmiany napięcia na końcówkach maszyny oraz nastawianie go na pożądaną wielkość można było skutecznie zapomocą odpowiedniego regulowania natężenia prądu wzbudzenia, ku czemu służyła opornica W (rys. 1). Woltomierz V_r podawał napięcie na maszynie. Elektrometr kwadrantowy Q , którego końcówki były umocowane na $1/10$ części 100-megomowego oporu, umożliwiał po wycechowaniu dokładne odczytywanie napięć na elektrodach do 1 200 V. Natężenie prądu rozładowań mierzono galwanometrem zwierciadlowym Hartmanna i Brauna o zasięgu przy użyciu odpowiednich upustów, od 10^{-10} do $3 \cdot 10^{-3}$ amp. Opór R , służący do regulowania natężenia prądu rozładowań, składał się z dwu części. Jedną z nich stanowiła 10^5 -omowa opornica zatyczkowa Hartmanna i Brauna; drugą 16-megomowa opornica korbowa, sporządzona z wielu połączonych równolegle, a potem grupami szeregowo, 10-megomowych oporów radjowych t. zw. próżniowych. Całość znajdowała się w płaskiej drewnianej skrzynce i była w niej dla uzyskania dobrej izolacji zalana parafiną. Opornica ta nie odpowiadała całkowicie swemu zadaniu, gdyż opór jej nie wytrzymywał najwyższych stosowanych napięć. Prądu żarzenia dostarczała bateria akumulatorów E_z o napięciu 12—27 V. Biegun ujemny maszyny przykładano do bieguna ujemnego żarzonej katody (i razem je uziemiano) tak, że odczytywane na elektrometrze Q napięcie było równocześnie najwyższym napięciem, panującym w lampie; różnica bowiem napięć między anodą A a poszczególnymi częściami katody podczas żarzenia była różna i zależna od spadku napięcia wzdłuż katody.

Przy doświadczeniach z wolframem dostarczała napięcia bateria akumulatorów 60-woltowa, oraz sieć prądu stałego o 220 V napięcia. Miast elektrometru kwadrantowego używano woltomierza (firmy N a d i r). Moc elektryczną, zużywaną na żarzenie drucika, mierzono watomierzem. Poza tem zestawienie było podobne do opisanego powyżej.

4. Przebieg doświadczeń.

Powietrze usuwano z aparatury przynajmniej na 12 godzin przed rozpoczęciem doświadczeń. W niektórych wypadkach (pomiarzy z wolframem) wygrzewano lampę w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze około 260°C przez czas 2—5 godzin. Katodę i anodę ogrzewano prądem elektrycznym do możliwie wysokiej temperatury, celem usunięcia powierzchniowo zaadsorbowanych gazów i zanieczyszczeń: glin do wiśniowego żaru, żelazo do żółtego, wolfram i platynę do białego. Drucik żelazny jeszcze

przed sporządzeniem elektrod żarzone do wysokiej temperatury w strumieniu wodoru, celem zredukowania i usunięcia śladów utlenienia.

Wyrzewanie elektrod prowadzono do czasu, w którym *Al* i *Fe* w ciągu godziny nie dawały żadnego przybytku ciśnienia, zaś przybytek dla *W* i *Pt* był bardzo nieznaczny. Powierzchniowe warstwy tlenków i innych zanieczyszczeń usuwano dokładniej przez przeprowadzanie rozładowań pod możliwie wysokim napięciem a małym ciśnieniem gazu (azotu), połączonych z równoczesnym wygrzewaniem elektrod. Nie można było tego sposobu oczyszczania stosować dla glinu, gdyż równoczesne z rozładowaniem ogrzewanie powodowało wprost przeciwny skutek: pokrywanie się drucika warstwą azotku. Bez ogrzewania, przy wysokim napięciu rozładowań a małym ciśnieniu gazu, warstwa ta dawała się usuwać.

Przedpomiarowe rozładowania miały jeszcze inny cel. Rozpylony metal względnie jego związek z azotem, osadzał się w bardzo cienkiej, mocno przylegającej do ścian wewnętrznych lampy warstwie, zamykając nią niejako zaadsorbowane w nich i nieusunięte jeszcze gazy i parę wodną i chroniąc w ten sposób przebieg doświadczeń przed ich wpływem. Tuż przed doświadczeniami przepłókiwano lampę kilkakrotnie azotem.

Wygląd zewnętrzny rozładowań w lampie był różny i zależny (jak wiadomo) od ciśnienia i napięcia. Np. przy elektrodach glinowych, ciśnieniu 0,910 mm *Hg* i napięciu około 650 V katoda charakteryzowała się otaczającymi ją 3 spóśrodkowymi, świecącymi warstwami gazu barwy niebieskiej, fiołkowo-różowej i znów niebieskiej, poprzedzianymi warstwami ciemnymi. Wszystkie warstwy miały razem średnicę około 1 cm, co w rezultacie nadawało katodzie wygląd barwnego w pasy sznura. U nasady anody zaznaczała się zorza dodatnia w postaci różowo świecącej kuleczki. Przy małych ciśnieniach i większych napięciach uwarstwowania koło katody znikaly. Pozostawała jedynie otaczająca ją szeroko rozlewająca się warstwa niebieska. Świecące przy nasadach anody kuleczki wyrastały wtedy, łączyły się w jedną całość i długim różowym językiem, przylegającym do ścian lampy, otaczały katodę z możliwie największej od niej odległości.

Anoda podczas rozładowań pokrywała się nalotem rozpylanego metalu, względnie jego związku z azotem. Nie można jednak z tego zjawiska wnosić o ładunku nalotu, gdyż cała lampa pokrywała się nim od wewnątrz. W grubszych warstwach osadzał się nalot na tych jej częściach, które były bliżej katody.

Szybkość sorbcji, czyli ilość cząstek gazu, znikających w jednostce czasu i objętości, mierzono pośrednio spadkiem ciśnienia, do pomiaru którego posługiwano się manometrem *M a c - L e o d a*. Odstępy czasu, w których mierzono ciśnienie, zależały od jego szybkości spadku. Im ciśnienie spadało szybciej, tem częściej dokonywano pomiarów.

W celach analizy nie zdzierano mechanicznie nalotu ze ścian lampy, lecz rozpuszczano go wprost w lampie w odpowiednich kwasach. Gdy zachodziła potrzeba zważenia katody, wyjmowano korek szklany z lampy, odsuwano osłony i odwijano utwierdzający katodę drucik platynowy. Do ważenia używano mikrowagi analitycznej (firmy Paul Bunge w Hamburgu), pozwalającej ważyć z dokładnością do 0,01 mg.

Badanie nalotów na związany chemicznie azot przeprowadzano w ten sposób, iż część destylatu z roztworu, powstałego przez rozpuszczenie nalotu w rozcieńczonym kwasie siarkowym i zadanego ługiem do reakcji silnie alkalicznej, zaprawiano odczynnikiem Nesslera. Wszystkie odczynniki, używane do analizy tak jakościowej jak i ilościowej, badano tą reakcją (Nesslera) na związany azot i przekonywano się o ich czystości. Celem wykonania analizy ilościowej, oddestylowywano amonjak do znanej ilości mianowanego roztworu kwasu siarkowego, którego niezneutralizowany nadmiar odmiareczkowały mianowanym ługiem. Miano używanych roztworów 1:10 i 1:100 (jednakowe dla kwasu i zasady przy tej samej analizie).

5. Metoda pomiarów.

Badanie sorbcji w zależności od czynników, od których zależy rozpylenie katodowe, jest rzeczą bardzo uciążliwą wskutek tego, iż czynniki te są w ścisłej ze sobą łączności i zmiana jednego z nich pociąga za sobą konieczną zmianę drugiego. Tak samo jak nie podano dotychczas na podstawie prac doświadczalnych zupełnie ścisłej zależności między rozpyleniem katodowym a natężeniem prądu, ciśnieniem gazu i spadkiem katodowym, tak samo nie będzie można podać ścisłej zależności między sorbcją a temi samymi czynnikami. Ciekawą np. byłoby rzeczą zbadać szybkość sorbcji w zależności od ciśnienia, przy tych samych voltach napięcia i tych samych amperach natężenia prądu. Okazuje się, iż jest to rzeczą niemożliwą. Pod tem samym napięciem w gazie o wyższym ciśnieniu popłynie większy prąd, aniżeli w niższym. Przy zdławieniu natężenia prądu oporem, maleje napięcie na elektrodach. Dalej, w badaniu zależności sorbcji od napięcia trudno jest zmieniać je, nie zmieniając równocześnie natężenia prądu, względnie ciśnienia. Zresztą to ostatnie jako objaw sorbcji będzie stale podczas doświadczeń ulegało zmianom, pociągając za sobą zmianę natężenia prądu, spadku katodowego i t. d. Stąd wyłoniła się potrzeba takiego przeprowadzenia doświadczeń, aby przynajmniej jeżeli nie wprost, to drogą okrężną można było wysnuć wnioski o wzajemnej zależności sorbcji z omawianymi czynnikami. Doświadczenia przeprowadzano w następujący sposób. Starano się np. uzyskać krzywą dla stałego natężenia prądu. Wobec spadku ciśnienia, rosło szybko napięcie. Badając wzrost napięcia i porównując go ze wzrostem sorbcji, możnaby wnioskować o ich wzajemnej zależności,

gdyby zachodząca w czasie doświadczeń zmiana ciśnienia nie wpływała na pomiar.

Chcąc znaleźć zależność sorbcji od natężenia prądu, przeprowadzano doświadczenie dla stałego napięcia i znów badano, jak zmienia się szybkość sorbcji ze zmianą opadającego natężenia prądu. Dalej przeprowadzano kilka doświadczeń raz dla różnych ciśnień i stałych woltów napięcia (były wtedy skutek różnych prądów różne waty), drugi raz dla różnych ciśnień i stałych watów.

Mając tak zebrany materiał, starano się uzyskać poszczególne zależności następującą drogą: znaleziono np., że dla bardzo różnych ciśnień szybkość sorbcji dla tych samych watów jest różna i ze wzrostem ciśnienia maleje. Dla małych natomiast różnic ciśnień, krzywa sorbcji otrzymana dla stałych watów zbliża się do prostej. Znaczyłoby to, że w zakresach niedużych różnic ciśnień można z wielkiem przybliżeniem nie brać wpływu ciśnienia (ale nie zmieniającego się z ciśnieniem natężenia prądu) pod uwagę.

Założenie to, ułatwiające bardzo badanie innych zależności, jest w zupełności poparte doświadczeniem, gdyż dla całego szeregu krzywych, otrzymanych dla stałych watów, nie zauważono zakrzywienia, charakteryzującego wzrost szybkości sorbcji z czasem, o ile naturalnie danego doświadczenia nie prowadzono bardzo długo, tak, iż różnice ciśnień stały się wtedy znaczne.

Przeprowadzając teraz badanie zależności szybkości sorbcji przy stałych np. amperach od wzrastających woltów (albo odwrotnie), w granicach ciśnień, dla których krzywe dla stałych watów zbliżały się do prostych, można otrzymane krzywe uważać za obraz wzrostu sorbcji, uwarunkowany tylko wzrostem napięcia ewentualnie natężenia prądu. Przeprowadzenie obliczeń (choćby na podstawie dat pomiarów), jaki wzrost szybkości sorbcji odpowiada danemu wzrostowi napięcia, lub jaki spadek tejże odpowiada danemu spadkowi natężenia prądu, nie przedstawia żadnej trudności.

Znając już zależność szybkości sorbcji od napięcia i natężenia prądu, a także dla stałych woltów i watów od ciśnienia, można wyeliminować wpływ ciśnienia na sorbcję od idącego równoległe z ciśnieniem wpływu zmieniającego się natężenia prądu. Mamy np. z krzywe dla stałych woltów, ale dla bardzo różnych ciśnień i wiemy z nich, że szybkość sorbcji dla większego ciśnienia była większa niż dla niższego; równocześnie widzimy z danych, iż na zmianę szybkości sorbcji wpłynęło nie tylko ciśnienie (rodzaj wpływu jeszcze nie znany), ale także wzrosłe z ciśnieniem natężenie prądu. Stopień wzrostu natężenia prądu może być łatwo znany; z wiadomej zależności szybkości sorbcji od natężenia prądu można też obliczyć, jak powinna się zmienić szybkość sorbcji (w wypadku gdyby ta od ciśnienia nie zależała) ze wzrostem ciśnienia i przy stałym napięciu tylko na skutek

wzrostu natężenia prądu. Przez wykreślenie krzywej dla wartości, otrzymanych z wyliczenia, i porównanie jej z krzywą, otrzymaną przez pomiar możnaby czysty wpływ ciśnienia na sorbcję uwidocznic.

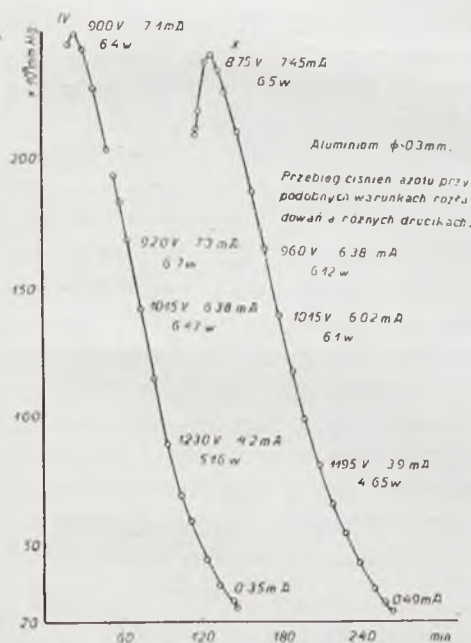
W tej pracy podano jedynie materiał doświadczalny, wstrzymując się od podawania zależności w formie ilościowej. Pod koniec bowiem przeprowadzanych doświadczeń przy badaniach nad żelazem zauważono, iż w grę wchodził tu jeszcze jeden czynnik, który nie wpływał może tyle na charakter krzywych, ile przeszkadzał w ilościowym ich traktowaniu. Czynnikiem tym są naloty, które w kontakcie z katodą powodują znaczne zwiększenie natężenia prądu, bez równoczesnego zwiększenia chyżości sorbcji. Bliżej będzie mowa o tym czynniku przy podawaniu rezultatu pomiarów z doświadczeń z żelazem.

6. Rezultaty pomiarów.

I. Glin.

Krzywe, nakreślone na rys. 5, przedstawiają przebieg spadku ciśnienia, spowodowanego sorbcją w czasie.

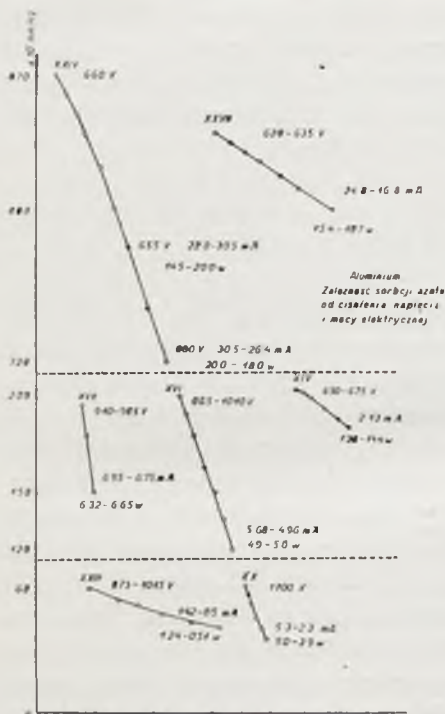
Krzywa IV zdjęta była dla drucika glinowego (katody) uprzednio już wygrzanego w lampie, która stała pod próżnią 3 dni. Krzywa X zdjęta została dla drucika świeżo założonego, posiadającego ten sam przekrój, ale nieco dłuższego. Lampa stała pod próżnią kilkanaście godzin. Warunki elektryczne: napięcie i waty podobne. Równoległość krzywych świadczy, iż podobnym warunkom elektrycznym i tym samym ciśnieniom odpowiadają podobne chyżości sorbcji. Bliskie sobie co do wielkości napięcia powodują, iż rozładowania w jednakowym prawie (i wynoszącym około 0,025 mm Hg) ciśnieniu gazu gasną. Różnią się krzywe między sobą swoją częścią początkową. Drucik już wygrzewany (krzywa IV) daje z początku mniejszy wzrost ciśnienia, aniżeli (krzywa X)



Rys. 5.

drucik wcale nie żarzony. Tamten wywołuje tylko efekt termiczny wzrostu ciśnienia z temperaturą, ten — efekt termiczny, połączony z wydzielaniem gazu. Już w tych pierwszych doświadczeniach dało się zauważyć, iż drucik;

katody o wyglądzie metalicznym przed rozładowaniami, z początkiem rozładowań poczerniały, odzyskując swój wygląd dopiero przy mniejszym ciśnieniu i wyższym napięciu na elektrodach. Krzywe na rys. 6 wykazują nam już w grubszych zarysach zależność chyżości sorbcji od ciśnienia, napięcia i mocy elektrycznej. Jeżeli z pola wykresu wykroimy pasy o równych różnicach ciśnień, to zobaczymy, iż chyżość sorbcji dla danego ciśnienia jest tem większa, im większe jest przyłożone napięcie i im większa jest



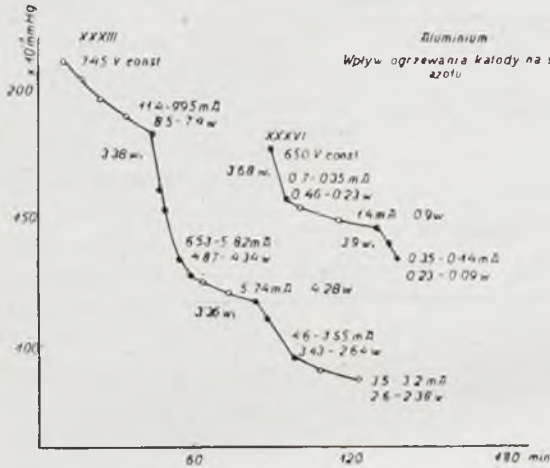
Rys. 6.

zużyta moc elektryczna; np. dla pasa o ciśnieniu 0,850—0,800 mm Hg, krzywa XXIV, dla której napięcie wynosi około 658 V, zaś moc średnio 17 W, posiada większy spadek aniżeli krzywa XXVII, dla której średnie napięcie wynosi 630 V, zaś moc 13 W. Podobne stosunki zachodzą dla pasa ciśnień 0,200—0,150 mm Hg i krzywych XVII, XVI i XIV oraz pasa ciśnień 0,060—0,030 mm Hg i krzywych XX i XXIII (napięcie, a tem samem moc elektryczna, podane dla krzywej XX jest za duże, gdyż jest to napięcie, odczytane na końcówkach maszyny; napięcie na elektrodach przekraczało zasięg elektrometru kwadrantowego). Z krzywych XXIV i XVI widać, iż dla utrzymania tej samej chyżości sorbcji potrzeba przy większym ciśnieniu użyć niższego wprawdzie napięcia, ale większej zato mocy elektrycznej, niż przy ciśnieniu niższym. Lepiej jeszcze ta zależność

jest uwidatniona na rys. 7 (krzywe są tu narysowane w układzie semilogarytmicznym; na osi odciętych odmierzone czas w podziałce normalnej, na osi rzędnych ciśnienie w podziałce logarytmicznej; równoległość krzywych w różnych ciśnieniach nie świadczy tu o jednakowej chyżości sorbcji). Krzywe o równych lub mało różnych voltach np. XXIV, XIV, dalej XXV, XV i XXIII i wreszcie XVI i XXII posiadają spadki podobne, czyli szybkości sorbcji malejące ze zniżką ciśnienia. Z tych samych krzywych XIV i XXIV można wyczytać, iż przy stałych amperach chyżość sorbcji ze wzrostem ciśnienia maleje. Krzywej XXIV odpowiada około dziesięciokrotnie większe natężenie prądu niż krzywej XIV (22,5—29,4 mA wobec 2,13 mA), a przecież spadek jej nie jest tyleż razy większy. Zależność

bować odpowiedzieć na podstawie następujących spostrzeżeń, poczynionych na glinie, łącznie ze spostrzeżeniami, poczynionymi na innych metalach.

Podczas wyładowań pod większym (np. 0,200 mm Hg) ciśnieniem i pod każdym napięciem drucik katodowy pokrywa się czarnym nalotem azotku glinu. Skoro ciśnienie opadnie do stosunkowo małej wartości (0,050 mm Hg), a napięcie jest dość wysokie (1000 V), nalot począwszy od końców katody zaczyna znikać i wreszcie po upływie pewnego czasu drucik oczyszcza się z niego całkowicie, przyczem sorbcja trwa zawsze w dalszym ciągu. Oczyszczanie się katody trwa tem dłużej i tem trudniej zachodzi, im dłużej



Rys. 9.

i im pod wyższym napięciem przeprowadzano przedtem rozładowania. Proces oczyszczania się zachodził rozmaicie, zależnie od tego, jak drucik był „zanieczyszczony”. Przy małym stosunkowo pokryciu oczyszczanie posuwało się począwszy od końców katody powoli ale ustawnie wzdłuż drucika; przy silnem pokryciu proces ten przebiegał inaczej, a czasem nawet nie dobiegał do końca. Nalot odrywał się wtedy od katody drobnymi łuskami opadającymi na dno lampy. Na miejscu ich pozostawały na katodzie plamy odsłoniętego metalu. Jasne te plamy znów ulegały zaczernieniu, albo po zwiększeniu ciśnienia azotu w lampie, albo po zwiększeniu mocy elektrycznej rozładowań, albo wreszcie na skutek ogrzania katody. Okazało się bowiem, iż ogrzanie katody do temperatury niższej od temperatury topnienia metalu wywołuje nie tylko szybkie poczernienie katody, ale także związany z niem znaczny wzrost chyżości sorbcji azotu. Wpływ ogrzewania katody na sorbcję azotu wykazują krzywe XXXIII i XXXVI na rys. 9. Punkty czarne na krzywych to daty pomiarów ciśnienia podczas rozładowań przy ogrzewanej katodzie. Doświadczenie przeprowadzono przy stałym napięciu 745 V, zatem w razie normalnego przebiegu byłaby to krzywa o malejącym spadku (XXXII rys. 8). Po załączeniu prądu żarzenia (pierwszy punkt czarny na krzywej XXXIII) chyżość sorbcji nagle wzrosła i dopiero po znacznem zmniejszeniu się ciśnienia zaczęła tracić na intensywności. Dawną swą wartość osiągnęła dopiero po wyłączeniu prądu żarzenia (piąty punkt czarny na krzywej). Powtórnie

ogrzanie katody spowodowało znów wzrost chyżości sorbcji. Moc elektryczna prądu żarzenia wynosiła średnio 3,37 W. Spadek napięcia wzdłuż drucika katody 1,2 V. Nagłe obniżenie się mocy i natężenia prądu rozładowań, które nastąpiło tuż po ogrzaniu katody, spowodowane zostało nagłym spadkiem ciśnienia. Wpływ ogrzewania katody na sorbcję azotu wykazuje podobnie krzywa XXXVI. Najpierw zachodziło tu rozładowanie z ogrzewaną katodą, później bez ogrzewania i znów z ogrzewaniem jej.

Gdyby wziąć z jednej strony pod uwagę, iż podczas wyładowań elektrycznych w lampie o elektrodach glinowych powstaje związek chemiczny — azotek glinu — w procesie endotermicznym, to należałoby się z podwyższeniem temperatury katody spodziewać zwiększonej chyżości sorbcji. Z drugiej strony jednakowoż byłoby to zjawisko (zwiększenia chyżości sorbcji z temperaturą) czemś zgoła nieoczekiwanem. Sorbcja przecież, a właściwie reakcja chemiczna jakiegoś metalu z azotem, związana jest ściśle z rozpyleniem katodowym tego metalu (P a w ł o w), a to jak wiadomo (G r a n q u i s t, B l e c h s c h m i d t) od temperatury katody wcale nie zależy. Dlaczegożby zatem chyżość sorbcji miała wzrastać z temperaturą? A jednak wyniki doświadczeń wykazują tę zależność i tem samem zaprzeczają jednej z wymienionych tez: albo reakcja chemiczna nie zależy od rozpylenia katodowego, albo rozpylenie katodowe zależy od temperatury katody. Utrzymałyby się one razem tylko przy takim założeniu, iż podczas rozładowań bez ogrzewania katody wchodzi w reakcję nie wszystkie atomy oderwane od katody dzięki rozpyleniu. Ilość reagujących atomów metalu katody wzrasta z jej temperaturą. Takiemu jednak traktowaniu rzeczy zaprzeczają doświadczenia z żelazem. Tam wszystkie atomy rozpylonego żelaza wchodzi już przy rozładowaniach „na zimno“ w reakcję, a mimo to ogrzewanie katody powoduje wzrost szybkości sorbcji. Samo ogrzewanie katody, nawet do temperatury wyższej, ale bez rozładowań, nie powoduje wcale widocznej reakcji i spadku ciśnienia. Na podstawie dotychczasowych wyników doświadczeń z glinem, mówiących o zależności szybkości sorbcji od tych samych prawie czynników, od których zależy rozpylenie katodowe, nasuwa się przypuszczenie, iż nie w wypowiedzianej przez P a w ł o w a tezie o zależności reakcji od rozpylenia katodowego, ale w twierdzeniu o niezależności rozpylenia katody od jej temperatury są braki. G r a n q u i s t i inni wyrazili to twierdzenie na podstawie doświadczeń z innymi metalami (*Pt* i *Ag*), które właśnie (o ile prace ich były skrupulatnie przeprowadzone) mogą być wyjątkami z reguły. W rzeczywistości niezależność rozpylenia katodowego od temperatury jest rzeczą trudną do zrozumienia. Rozpylenie przecież powinno należeć do pracy potrzebnej na oderwanie i usunięcie atomu metalu z poza sfery wzajemnego przyciągania przez inne, od spójności danego materiału, a ta przecież zależy od temperatury. Doświadczenia, przeprowadzone na żelazie, potwierdzają to

rozumowanie, wobec czego można je użyć za podstawę do wniosku, iż rozpylenie katodowe glinu, a jak zobaczymy później żelaza i wolframu a prawdopodobnie także i innych metali, zależy od temperatury katody.

Podczas przeprowadzania doświadczeń przy stosunkowo wysokim napięciu, wynoszącym około 1400—1700 V, w atmosferze azotu o ciśnieniu 0,050 mm Hg azotu, a więc w warunkach, w których następowało oczyszczanie się katody z czarnego nalotu azotku glinu, zauważono tworzenie się na katodzie igiełkowatych kryształków, układających się promienisto na druciku katody, o barwie na tle światła rozładowań czarnej, w świetle dziennym jasnej z połyskiem metalicznym. Nie można było tych kryształków zbadać chemicznie, gdyż natychmiast po wyjęciu katody z lampy, pokrywała się ona białym nitkowatym nalotem tlenku glinu. I azotek mógłby się w wilgotnym powietrzu rozkładać w ten sposób na tlenek glinu i amonjak i metaliczny glin, oczyszczony doskonale przez rozpylenie warstw powierzchniowych, mógłby dawać ten sam nalot jako produkt utlenienia. Ponieważ przy tem zjawisku powstawania białego nitkowatego nalotu nie zauważono woni amonjaku; dalej, ponieważ kryształki na katodzie powstawały w warunkach, w których pierwotnie powstały na niej azotek znikał; dalej, ponieważ ściany wewnętrzne lampy, na których na pewno znajdował się azotek glinu, nie pokrywały się w wilgotnym powietrzu tym produktem, można przypuszczać, iż raczej były to kryształki metalicznego glinu. Powstały one prawdopodobnie przez sublimację lokalnie parującego metalu, posiadającego w danych miejscach bardzo wysoką temperaturę, dzięki wyładowaniu się na nich energii kinetycznej rzadszych wprawdzie, ale posiadających bardzo dużą prędkość promieni atomowych. Przy silnym podgrzaniu katody igielki łamały się u nasady, nie odrywając się jednak od drucika, i powoli znikaly. Drucik, jak już to zauważono, pokrywał się w tych warunkach znów czarnym nalotem azotku glinu. Jedno jeszcze należy dorzucić do rezultatów doświadczeń z glinem. Igiełkowane kryształki *Al* nie ulegały w lampie utlenieniu, mimo wpuszczenia tam powietrza do ciśnienia atmosferycznego. Powietrze wpuszczano do lampy przez dwie płóczki z kwasem siarkowym. Różnica między powietrzem w lampie a powietrzem atmosferycznym polegała tylko na ich różnej wilgotności. W lampie powietrze było suche, poza nią wilgotne. Można stąd wysnuć wnioski:

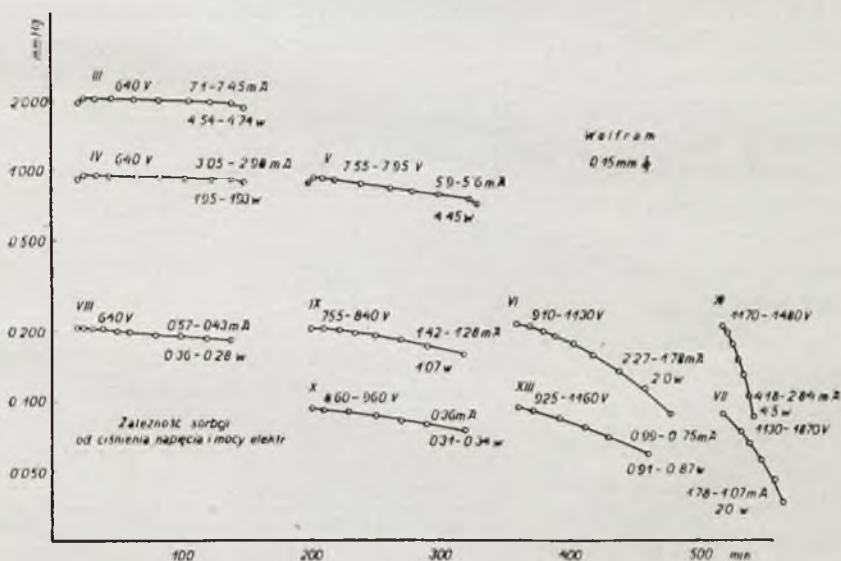
1. same pary rtęci nie wpływają katalitycznie na utlenianie się glinu oczyszczonego na powierzchni z warstwy tlenku i

2. czysty glin utlenia się na powietrzu tylko pod wpływem zawartej w powietrzu wilgoci. Ważność tych wniosków będzie zadokumentowana wtedy, kiedy uda się drogą analizy stwierdzić, iż owe igiełkowane kryształki były rzeczywiście metalicznym glinem, a nie (drugą formą) krystalicznym azotkiem glinu.

II. Wolfram.

Przeprowadzenie doświadczeń z drucikiem wolframowym „ciągnionym na kryształ“ (otrzymanym od firmy Julius Pintsch, Berlin) narażało wiele trudności z powodu uporczywego wydzielania się gazów, następującego przy podwyższaniu temperatury drucika. Mówiono już o tem we wstępie do niniejszej pracy. Do pomiarów sorbcji przy rozładowaniach bez ogrzewania katody oraz ze słabym jej ogrzewaniem, używano drucika o średnicy 0,15 mm, przez przeciąg 5 godzin żarzonego w temperaturze białego żaru ($I=1,3$ A), przy równoczesnym przeprowadzaniu rozładowań. Drucik ten, żarzony potem bez rozładowań w temperaturze niższej ($I=1,25$ A), stosowanej później przy pomiarze, wydelał w próżni w ciągu godziny ilość gazu, powodującą wzrost ciśnienia zaledwie o 0,001 mm Hg.

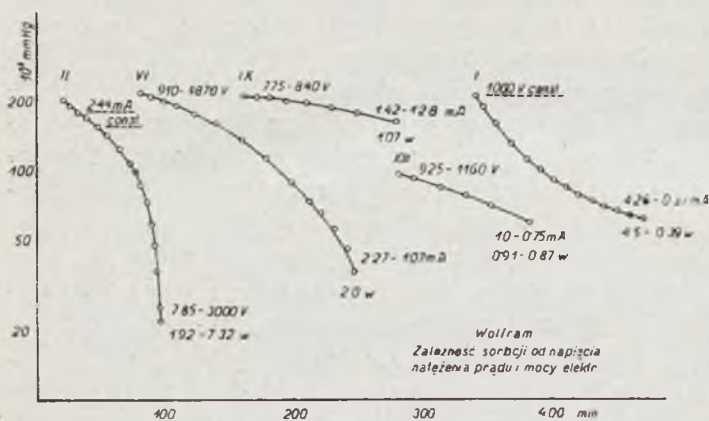
Krzywe, uzyskane dla wolframu, przebiegają analogicznie do krzywych uzyskanych dla glinu, i wykazują tę samą zależność szybkości sorbcji od danych czynników. Katoda *W* była zabezpieczona dokładniej przed czynnikami ubocznymi, zaburzającymi czystość zjawiska, stąd zestawienie krzywych jest łatwiejsze i wyrazistość zależności lepsza. Krzywe III, IV i VIII (rys. 10) dla równych woltów napięcia, dalej krzywe V, IX i X, VI i XIII, VII i XI dla podobnego napięcia wykazują zależność sorbcji od ciśnienia przy stałym



Rys. 10.

napięciu: przy stałym napięciu szybkość sorbcji rośnie z ciśnieniem (wzrost natężenia prądu). Z krzywych IV i XI dla podobnych amperów można wyczytać, że szybkość sorbcji dla tego samego natężenia prądu maleje ze wzrostem ciśnienia (spadek napięcia); wreszcie z całego szeregu krzywych jak III, V, XI,

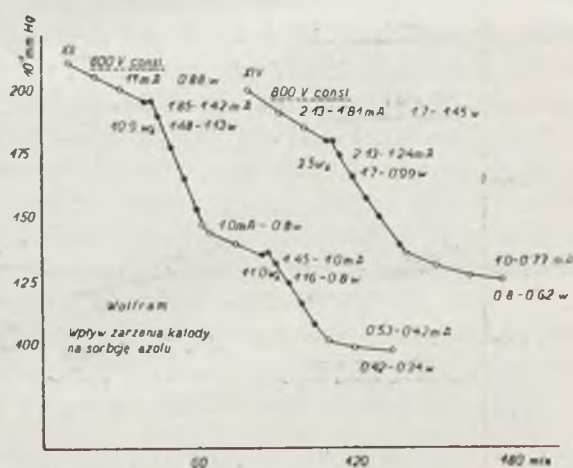
IV i VI oraz VIII i X widocznem jest, że przy stałych watach szybkość sorbcji maleje też ze wzrostem ciśnienia. Wzrost chyżości sorbcji ze wzrostem napięcia (krzywa II dla stałego natężenia prądu), oraz zmniejszanie



Rys. 11.

niejącym już wpływie różnicy ciśnień na zmianę szybkości sorbcji. Wpływ żarzenia katody na sorbcję azotu uwidoczniiony jest na krzywych XII i XIV (rys. 12). Napięcie podczas całego przebiegu doświadczeń utrzymywano stałe. Podane po lewej stronie krzywych liczby oznaczają moc elektryczną, zużywaną na żarzenie drucika katody, a zatem przedstawiają wartości proporcjonalne do temperatur katody. Dla krzywej XII była to temperatura jasno-żółtego żaru; dla krzywej XIV czerwonego. Katodę rozpo-

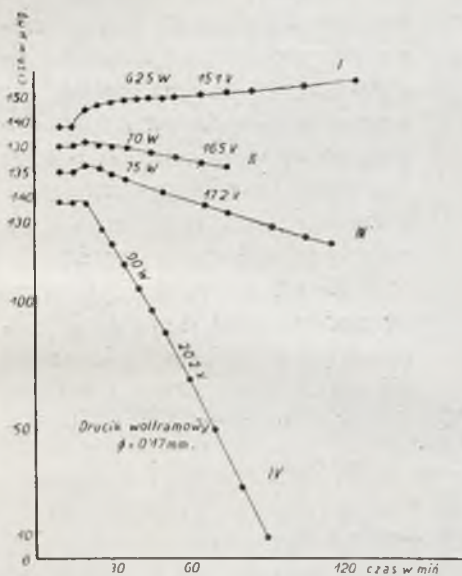
częto żarzyć w czasie, odpowiadającym pierwszemu u góry punktowi czarnemu na krzywych. W obu wypadkach następował najpierw mały wzrost ciśnienia gazu w lampie, spowodowany efektem termicznym, następnie zwiększona chyżość sorbcji, aż do wyłączenia prądu żarzenia (ostatni z kolei punkt czarny). Dalszy, przez czas krótki po przerwaniu żarzenia trwający spadek, to znów efekt termiczny, tym razem skutek ochłodzenia — ujemny. Po kilku jednak minutach szybkość sorbcji maleje, utrzymując się na pewnej mniejszej wartości tak długo,



Rys. 12.

jak długo na to pozwalały warunki ciśnienia. Na krzywej XII efekt żarzenia katody powtórzony jest po raz drugi. Wzrost natężenia prądu rozładowań (krzywa XII), jaki nastąpił po rozżarzeniu katody, spowodowany został prawdopodobnie dodaniem się do dawnego natężenia prądu, prądu powstałego wskutek emisji elektronów. Przy słabym żarzeniu (krzywa XIV) wzrostu tego nie zauważono.

I dla wolframu zatem istnieje zależność szybkości sorbcji od temperatury katody. Na nim, jako na metalu o bardzo wysokiej temperaturze topnienia, przeprowadzono inne jeszcze doświadczenia, mające wykazać związek między temperaturą żarzonej katody a przykładaniem do elektrod napięciem. Mianowicie, obserwując którąkolwiek krzywą, wykazującą wpływ ogrzewania katody na sorbcję azotu, można zauważyć, iż przecież zamiast przerywać żarzenie katody celem przywrócenia dawnej chyżości sorbcji, można odpowiednio obniżyć napięcie przyłożone do niej. Ponieważ im wyższa temperatura katody, tem większy jest wzrost chyżości sorbcji, zatem do przywrócenia dawnej chyżości, tem większą trzeba będzie spowodować niżkę napięcia (pozostawiając naturalnie tę samą temperaturę żarzenia). Czy z bardzo dużym wzrostem temperatury będzie można zmniejszać przykładane napięcie do zera, czy w takim wypadku sorbcja będzie



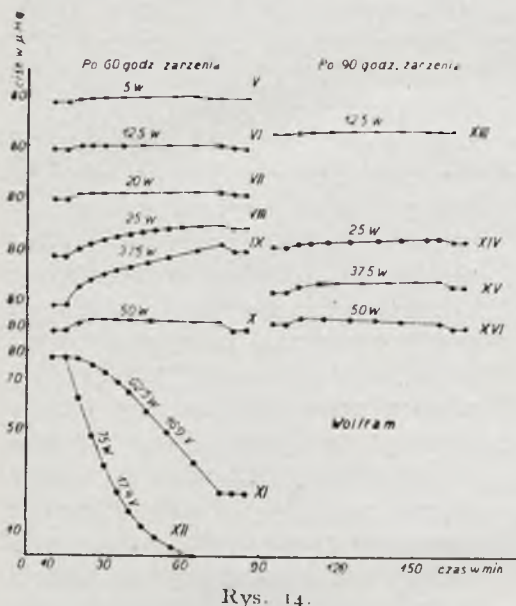
Rys. 13.

w dalszym ciągu zachodziła bez przyłożonego napięcia, oto zagadnienia, na które odpowiedź starano się znaleźć w odpowiednio przeprowadzonych i opisanych niżej doświadczeniach. Stosowano w nich drut wolframowy o średnicy 0,17 mm, uprzednio dobrze wyżarzony w próżni i w atmosferze azotu pod małym ciśnieniem. Próby z drucikami o mniejszej średnicy zawodziły, gdyż cieńsze druciki zbyt szybko ulegały zniszczeniu z powodu wysokich temperatur żarzenia.

O stopniu wyżarzenia i usunięcia zaadsorbowanych gazów z drucika wnioskować można z całego szeregu krzywych przedstawionych na rys. 13 i 14.

Zaznaczone na nich waty podają moc elektryczną, zużywaną na żarzenie drucika, czyli jego temperatury względnie w poszczególnych pomiarach. Obok watów podane wolty, to każdorazowy spadek napięcia na

druciku żarzonym prądem elektrycznym. Świeży drucik (rys. 13), który nawet w temperaturze uzyskanej mocą 62,5 W, wydzieliał bardzo duże ilości gazów, powodujących wzrost ciśnienia mimo istniejącej równocześnie



Rys. 14.

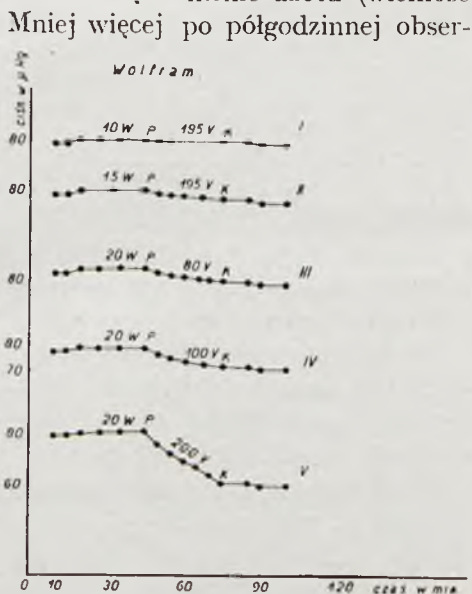
znacznej sorbcji (rys. 14, krzywa I), po 60 godzinach żarzenia oddawał jeszcze gazy, ale już sorbcja istniejąca przy 50 W potrafiła zanulować wzrost ciśnienia (spowodowany przez ich wpływ), zaś po 90 godzinach żarzenia dla żadnej temperatury wzrostu ciśnienia nie zauważono, co można uważać za wystarczający do pomiarów stopień wyżarzenia drucika. Lampę chroniono przed zbyt niemiernym ogrzaniem przez zanurzenie jej w chłodnicy z przepływającą wodą.

Metoda pomiarów była taka: ogrzewano drut do pewnej temperatury i badano, jak zmienia się ciśnienie azotu (wielkość

Mniej więcej po półgodzinnej obser-

ciśnien zaznaczona na wykresach). wacji przykładano napięcie (litery P na krzywych) i obserwowano jego wpływ na zmianę ciśnienia. Tak samo obserwowano wpływ wyłączenia napięcia (punkty K). Biegun ujemny przykładanego napięcia łączono z biegunem dodatnim żarzonego drucika, biegun dodatni — z pomocniczą anodą. Wyniki takich pomiarów zestawione są na rysunkach 15 i 16.

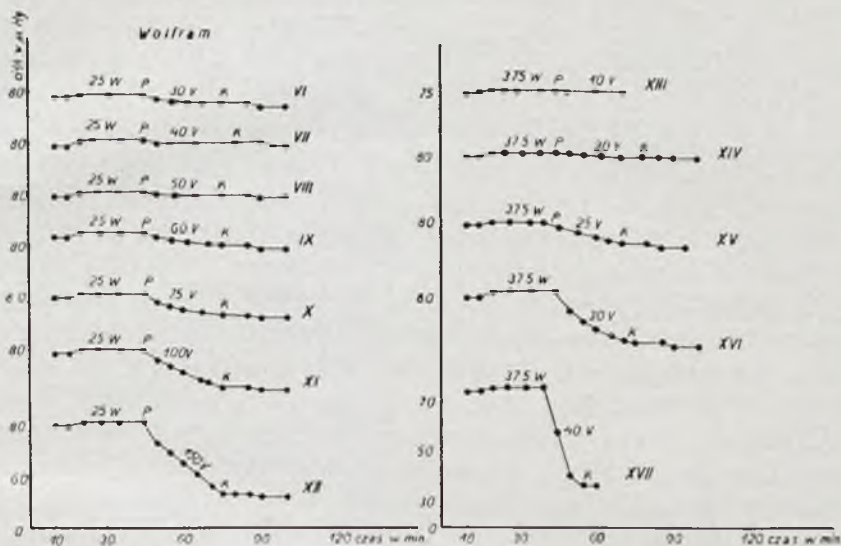
Dla krzywej I (rys. 15) drucik był słabo żarzony, to też 195 V przyłożonego napięcia nie wywołało żadnego widocznego efektu. Okazał się on dopiero przy silniej rozżarzonego (15 W) druciku (II), a był już znacznym przy druciku, rozżarzonego mocą 20 watów (V). Przy tym stopniu żarzenia wpływ widoczny wywołuje już napięcie 80 V (III).



Rys. 15.

żarzenia wpływ widoczny wywołuje już napięcie 80 V (III).

Taki sam efekt przy ogrzewaniu drucika 25 watami powoduje około 60 V (rys. 16, krzywa IX), przy 37,5 W — około 25 V (krzywa XV). Zaznaczyć należy, iż wpływ przyłożonego napięcia był tylko wtedy widoczny, kiedy dzięki pojawieniu się u nasady anody różowego światelka zorzy oraz



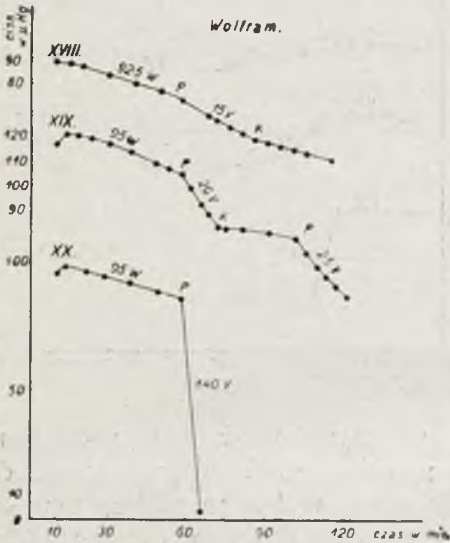
Rys. 16.

wykazywaniu przez miliamperomierz przepływu prądu było widocznym, iż między żarzącym się drucikiem a pomocniczą anodą odbywa się rozładowanie. Gdy prądu i świecenia nie było, nawet wyższe przyłożone napięcie, które przypadkiem nie wywołało rozładowań, nie dawało dodatniego efektu i odwrotnie. Po zapaleniu się rozładowania można było przez zmniejszenie napięcia (przy ciąglem jeszcze świeceniu) otrzymać nieuchwycony niestety na wykresie efekt zwiększenia się chyżości sorbcji przy przyłożeniu napięcia 3,25 V. Ponieważ spadek prądu żarzenia na katodzie wynosił wówczas 18,33 V, zatem maksymalne napięcie panujące wtedy w lampie między anodą a jednym końcem katody wynosiło 21,6 V. Drucik był żarzony mocą elektryczną 90 W; ciśnienie azotu wynosiło 0,011 mm Hg. Niższem od wymienionej wartości napięciem nie zdołano uzyskać ani efektu zwiększenia chyżości sorbcji, ani wywołania rozładowań mimo podwyższenia temperatury katody. Natomiast począwszy już od temperatury, uzyskanej przy żarzeniu katody mocą 50 W, zaczynała się sorbcja azotu bez przykładania dodatkowego napięcia, przez promienie atomowe wolframu.

Możliwym jest, iż grało tu rolę napięcie leżące na końcówkach żarzonej katody. Nie mówiąc o mierzeniu prądu, płynącego w takim wypadku przez gaz, nie można było nawet ewentualnych zjawisk świetlnych towarzyszących zwykle rozładowaniom zaobserwować, z powodu nadzwyczaj sil-

nego blasku (katody) drucika. Sorbcja azotu, zachodząca w promieniach atomowych wolframu, wzrastała proporcjonalnie do mocy elektrycznej wkładanej w żarzenie drucika i zachodziła do zupełnego prawie opróżnienia aparatury z gazu (rys. 13 i 14, krzywe IV i XII).

Krzywą XX na rys. 17 podano dla przedstawienia warunków istniejących w żarówkach wolframowych (na prąd stały), z których nie usunięto dokładnie gazów i którym nie dodano „getterów“. Żarówka taka po zapaleniu sama sobie wytwarza próżnię, gdyż dostarczone napięcie nie tylko rozżarza nitkę wolframową, ale także wzbudza rozładowania elektryczne



Rys. 17.

między jej końcami. Opróżnienie żarówki następuje w bardzo krótkim czasie, kosztem jednakowoż części nitki służącej za rozpylaną katodę i przejrzystości lampy, gdyż ściany jej pokrywają się ciemnym nalotem. Dla oszczędzenia nitki katodowej oraz zastąpienia ciemnego nalotu jasnym, używają w technice t. zw. „getterów“ (np. fosforu czerwonego), substancyj, którymi przed zmontowaniem lampy pokrywają nitkę. Miast wolframu rozpyła się ta substancja, która też powoduje sorbcję gazów pozostałych w żarówkach.

Rozpatrując fakt, iż można w lampie podczas rozładowań elektrycz-

nych zwiększyć jednakowo szybkość sorbcji azotu już to przez podwyższenie temperatury katody, już to przez zwiększenie napięcia na elektrodach, biorąc dalej pod uwagę, jakie efekty przyczyniające się do sorbcji spowodować może podwyższenie temperatury katody, a jakie zwiększenie napięcia na elektrodach, można będzie z efektów wspólnych wyłowić czynniki niezbędne do wywołania sorbcji i zwiększenia jej chyżości. Podwyższenie temperatury katody może spowodować:

1. większą prężność pary metalu katody,
2. większą szybkość uchodzących atomów; może zwiększyć
3. jonizację gazu i wypływ elektronów i wreszcie spowodować
4. podwyższenie temperatury i ciśnienia gazu w lampie.

Zwiększenie napięcia na elektrodach wywołuje:

1. zwiększenie ilości i prędkości jonów, czyli gęstości i energii kinetycznej promieni atomowych pierwotnych, a tem samem wtórnych,

2. słabe podwyższenie temperatury katody i gazu zawartego w lampie.

Wzrost ciśnienia gazu w lampie w obu wypadkach jest tak mały, iż nie może wchodzić w grę. Znaczne podwyższenie temperatury gazu w pobliżu katody przy żarzeniu jej nie zachodzi w tym samym stopniu podczas rozładowań „na zimno“, nawet po odpowiednim podwyższeniu napięcia celem wyrównania szybkości sorbcji, więc nie jest czynnikiem wspólnym. Wpływ elektronów i zwiększona jonizacja jako skutek podwyższenia temperatury katody mogłyby wpływać i tu i tam na sorbcję, ale począwszy dopiero od temperatury, w której ten wpływ już następuje t. zn. od temperatury około 800°C. Doświadczenie jednak wykazało, iż wpływ ten istnieje już poniżej temperatury czerwonego żaru (glin), a zatem i ten czynnik nie jest decydującym. Pozostaje z jednej strony zwiększona prężność pary metalu katody wraz ze zwiększoną chyżością uchodzących atomów i z drugiej strony zwiększona gęstość i energia kinetyczna promieni atomowych wtórnych, czyli zwiększona ilość uchodzących czy wyrzucanych atomów metalu o zwiększonej równocześnie prędkości. Ponieważ końcowy efekt chyżości sorbcji jest jednakowy i wszystkie atomy (jak to zbadano w doświadczeniach z żelazem) biorą każdorazowo udział w reakcji i sorbcji, wynika z tego wniosek, iż wspólnym odgrywającym tu rolę czynnikiem, wywołanym czyto przez podwyższenie temperatury katody, czyto skutkiem odpowiedniego wzrostu napięcia, jest spowodowanie wyrzucenia z katody większej i w obu wypadkach tej samej ilości atomów. Ponieważ zaś przy tej samej ilości atomów bardzo różne ich prędkości mogłyby spowodować różne efekty w chyżości sorbcji, wypływa stąd (co stwierdził H i p p e l), iż prędkości atomów rozpylanych są rzędu prędkości atomów, uchodzących wskutek parowania. Zatem wyniki doświadczenia potwierdzają dość dobrze teorię rozpylenia katodowego „lokalnego parowania“. Łatwo stąd wywnioskować, iż ta sama temperatura katody nie będzie wywierała takiego samego wpływu w chyżości sorbcji u różnych metali. Będzie to zależało od ich temperatury topnienia i wrzenia, co też się w doświadczeniach sprawdza.

Jeżeli wziąć pod uwagę temperaturę katody wysoką, dla której jeszcze jednak nie zachodzi sorbcja bez przyłożonego napięcia, i zastanowić się nad czynnikami, jakie wprowadza (prócz rozpylenia katodowego, dającego prężność pary metalu bardzo małą w porównaniu z prężnością pary wskutek wysokiej temperatury) dodatkowo przyłożone niewysokie, ale już powodujące sorbcję napięcie, można dojść do przekonania, że prócz zwiększenia intensywności rozpylenia jest tu drugi czynnik grający ważną rolę w dojściu do skutku reakcji chemicznej. Duże znaczenie mianowicie zdają się mieć tu warunki elektryczne: wzbudzenie i jonizacja gazu, oraz naładowanie neutralnego atomu metalu, uchodzącego z katody nabojem elektrycznym. Tem można wytłumaczyć, dlaczego niżej topliwe metale, posiadające dużą już prężność pary dzięki odpowiedniej temperaturze, nie reagują jeszcze

chemicznie z azotem. Jest tam wprawdzie wystarczająca ilość atomów metalu, ale nie mają one ani ładunku elektrycznego, ani odpowiedniej jeszcze prędkości, ani niema jonów gazowych, z któremi mogły wejść w reakcję.

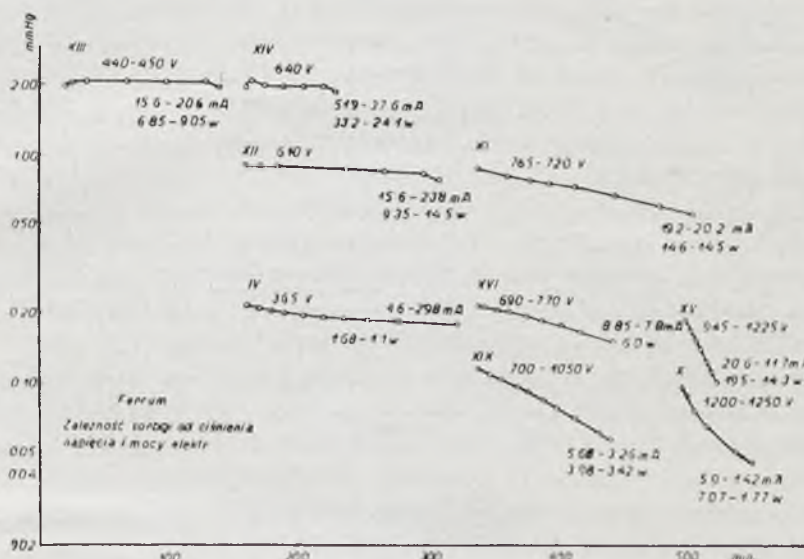
Przyłożenie napięcia choćby najniższego, ale wywołującego rozładowania, te wszystkie warunki elektryczne stwarza: daje wypływ elektronów, które, przebijając się przez warstwę rozpylanego czy parującego metalu, ładują jego atomy ujemnie; te pod wpływem pola elektrycznego nabierają przyspieszenia, a zderzając się z katjonami gazowymi, nie ulegają sprężystemu odbiciu, ale (może dzięki swym różnym pod względem znaku nabojom) reagują ze sobą chemicznie. Zderzenia takie (doprowadzające do reakcji chemicznej) mogą oczywiście nastąpić już na katodzie (glin) pod wpływem katjonów, uderzających w znajdujące się na powierzchni katody atomy metalu, posiadające wraz z całą katodą ładunek ujemny.

Te same prawie warunki elektryczne, które daje przyłożenie niskiego napięcia daje też bardzo wysoka temperatura katody. W takiej temperaturze gaz ulega jonizacji — są więc jony gazowe; następuje wypływ elektronów, które, przebijając się przez otaczającą katodę warstwę pary metalu, łatwo osiadają na jego atomach, dając im ładunek ujemny. Prędkość tych naładowanych atomów metalu jest rzędu prędkości, odpowiadających danej temperaturze. Jeżeli ta prędkość jest wystarczająca do wywołania zderzeń, powodujących reakcję chemiczną, otrzymamy sorbcję gazu przez znajdujący się w nim ogrzany do wysokiej temperatury metal. Zjawisko to, jak w pracy niniejszej stwierdzono, zachodzi rzeczywiście dla metalu wolframu w atmosferze azotu. Było ono już badane przez *Langmuir* (7), ale nieco inaczej przez niego tłumaczone; podaje on mianowicie, iż wchodzi tu w reakcję nienaładowane nabojem elektrycznym pary metalu z niezjonizowanym azotem. Tłumaczenie to nie wyjaśnia wcale, dlaczego inne metale np. glin, łatwo wchodzące w reakcję z azotem, nie reagują z nim po ogrzaniu do temperatury niższej wprawdzie od temperatury reagującego już *W*, ale takiej, w której prężność ich par jest równa, a często nawet wyższa od prężności par wolframu.

III. Żelazo.

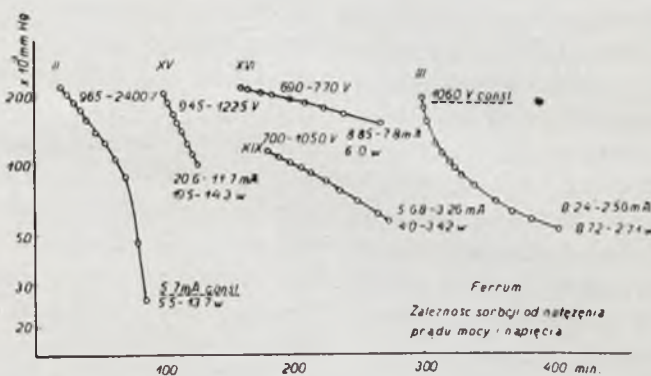
Zależność szybkości sorbcji dla żelaza od czynników, jak mocy elektrycznej, napięcia i ciśnienia, dalej natężenia prądu i temperatury katody jest taka sama (jakościowo) jak dla glinu i wolframu. Krzywe zestawione na rys. 18 i 19 przebiegają analogicznie do krzywych z rys. 7 i 8, oraz 10 i 11, zaś krzywe zestawione dla żelaza na rys. 20 mają taki sam charakter, jak analogiczne krzywe dla wolframu i glinu (rys. 12 i 9). Zatem należy tylko zwrócić uwagę na widoczną z wykresów nieznaczną różnicę, istniejącą między przedstawianymi wynikami doświadczeń, a wynikami pracy *Pawłowa*.

Wprawdzie zgodnie z jego twierdzeniem, iż „przy wyładowaniach elektrycznych w lampie o elektrodach żelaznych w atmosferze azotu przy małych ciśnieniach zachodzi sorbcja azotu, o ile różnica potencjałów prze-



Rys. 18.

kracza 600 V. Przy mniejszej różnicy potencjałów sorbcja nie zachodzi“, rzeczywiście sorbcji dla ciśnienia 2,0 mm Hg i napięcia 440 V nie zauważono (prawdopodobnie wskutek małej dla tego ciśnienia czułości manometru

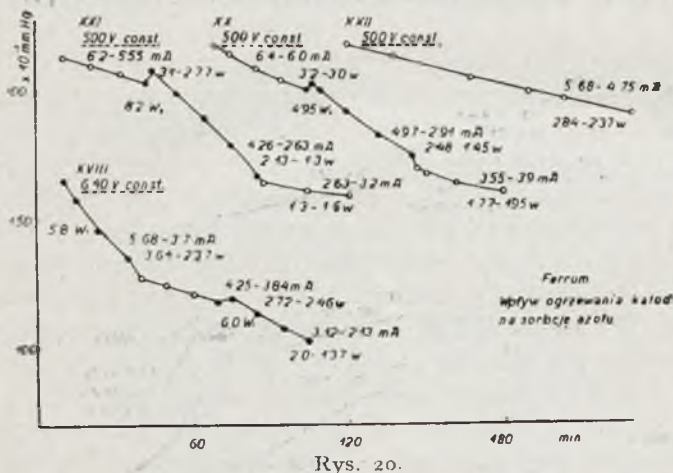


Rys. 19.

nawet do 320 V (napięcie bardzo bliskie napięcia gaśnięcia rozładowań), wykazał jeszcze mały ale niewątpliwy spadek ciśnienia 0,006 mm Hg w ciągu 5 godzin. Zatem sorbcja istnieje jeszcze przy najmniejszym napięciu, powodującym rozładowania elektryczne.

M a c - L e o d a), ale w mniejszym zato ciśnieniu (około 0,200 mm Hg) już pod napięciem 365 V na elektrodach sorbcja była wyraźnie widoczna. Spadek ciśnienia wynosił 0,044 mm Hg na 164 minut. Pomiar, prowadzony w dalszym ciągu przy obniżonym napięciu

Krzywe na rys. 20 przedstawiają wpływ żarzenia katody na szybkość sorbcji azotu. Im żarzenie silniejsze (krzywa XXI w porównaniu z krzywą XX; moc prądu żarzenia 8,2 i 4,95 W), tem wpływ ten wyraźniejszy. Krzywa XXII, zestawiona dla porównania z krzywami XXI i XX, daje obraz sorbcji azotu przy tych samych warunkach rozładowań (to samo ciśnienie i to samo napięcie), bez zaburzania ich żarzeniem katody.

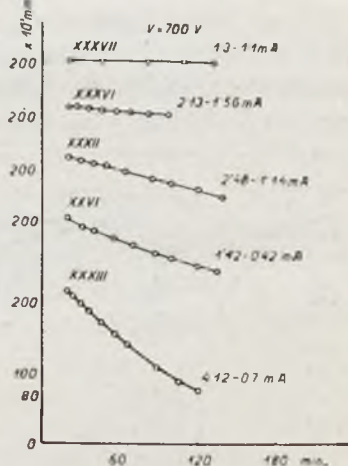


Przy sprawdzaniu pomiarów spadku

ciśnienia podczas rozładowań, przebiegających pod stałym napięciem 700 V w atmosferze azotu pod ciśnieniem 0,200 mm Hg (krzywa XXXVII rys. 21).

Każde doświadczenie dla uzyskania krzywych na rys. 21 przeprowadzono w tem samym ciśnieniu początkowym (oś rzędnych); zauważono, iż natężenie prądu jest anormalnie duże, że gdy przedtem wynosiło ono 1,42—0,42 mA, to przy pomiarze sprawdzanym (krzywa XXXII) było większe i wynosiło 2,48—1,14 mA; dalej, iż mimo większego natężenia prądu i tem samym większej mocy elektrycznej (napięcie równe i stałe) szybkość sorbcji wcale nie była większa. Badanie przyczyny tej anormalności doprowadziło do stwierdzenia, iż udział w rozładowaniu bierze nie tylko katoda, lecz także służący za jej podporę pręcik szklany pokryty już obficie nalotem. W doświadczeniu pierwotnym nalotu jeszcze nie było, gdyż pręcik wraz z całą lampą był wówczas świeżo oczyszczony.

Prócz zwiększonego natężenia prądu świadczyło o rozładowaniach, idących z pręcika, takie same otaczające go świecenie, jakie miało miejsce wokoło katody. Zatem nalot znajdujący się na pręciku przewodzi elektryczność i może brać udział w rozładowaniu



Rys. 21.

Było rzeczą ciekawą, jak zachowa się nalot w tych samych warunkach rozładowań, ale bez udziału metalowej katody. Czy będą się odbywać rozładowania i jeżeli tak, to jakie będą natężenia prądu, czy może równe różnicy natężeń prądów przy obu ostatnio omawianych doświadczeniach? Czy nalot będzie ulegał rozpyleniu i czy wreszcie będzie mu towarzyszyła sorbcja azotu? W tym też kierunku przeprowadzono badania. Przedewszystkiem stwierdzono, iż zwiększenie natężenia prądu (przy tem samym napięciu i ciśnieniu), uzyskane dzięki zwiększeniu powierzchni metalowej katody, rzeczywiście zwiększa chyżość sorbcji. Krzywa XXXIII przedstawia spadek ciśnienia azotu podczas rozładowań elektrycznych, idących z powiększonej powierzchni katody metalowej i z pręcika pokrytego nalotem. Powiększenie powierzchni metalowej katody uzyskano w ten sposób, iż miast jednego drucika, służącego zwykle za katodę, użyto tutaj dwóch połączonych równolegle. Wzrost powierzchni metalowej katody był mniej więcej dwukrotny. Natężenie prądu w stosunku do poprzedniego pomiaru (krzywa XXXII) wzrosło o 1,64 mA, co akurat odpowiada natężeniu prądu, płynącemu w tych samych warunkach rozładowań z pojedynczego drucika katody, bez rozładowań z pręcika szklanego pokrytego nalotem (krzywa XXVI). Mała jego nadwyżka (0,22 mA = 1,64 mA — 1,42 mA) spowodowana została większem nieco ciśnieniem początkowem (0,225 mm Hg wobec 0,208 mm Hg). Zwiększony spadek krzywej XXXIII w stosunku do spadku krzywych XXVI i XXXII świadczy, iż zwiększenie natężenia prądu, spowodowane zwiększeniem powierzchni metalowej katody przy tych samych innych warunkach rozładowań, zwiększa chyżość sorbcji azotu w odpowiednim stosunku (natężenie prądu 2 razy większe, ilość zaabsorbowanego w tym samym czasie azotu też blisko 2 razy większa).

W celu przeprowadzenia dalszych badań usunięto z lampy dawną żelazną katodę i zastąpiono ją samym pręcikiem z nalotem. Kontakt nalotu ze źródłem napięcia i z wlutowanemi w korek szklany platynowemi drutami dawał drucik żelazny owinięty na pewnej długości (0,6 cm) na pręciku z nalotem. Cały drucik i miejsca kontaktów były osłonięte odpowiednio obtopioną rurką szklaną.

Pokazało się, iż w obecności nalotu mogą odbywać się rozładowania elektryczne bez katody metalowej; że prąd płynący pod napięciem 700 V (to samo co przedtem) był dość duży i wynosił 1,3—1,1 mA, coby w przybliżeniu odpowiadało różnicy dla prądów z krzywej XXXII i XXVI; że sorbcji azotu nie było (krzywa XXXVII). Przy próbach podwyższania napięcia zaczęły rozładowania przerzucać się chwilami poza osłonę, w miejsce kontaktu. Przerzucanie się to nie ustąpiło przy powrotnem obniżeniu napięcia. Krzywa, uzyskana w takich warunkach (to samo co dla innych napięć i ciśnieniu, różnica leżała w przeskokach rozładowań), to krzywa XXXVI. Przeskoki i chwilowe rozładowania z metalu spowodowały już, jak widać

z niej, nieznaczną sorbcją azotu. Po pewnym czasie trwania rozładowań z taką katodą, rozładowanie zgasło i żadnym, do 3000 V sięgającym napięciem, nie dało się zapalić. Po rozebraniu lampy okazało się, iż nalot w pobliżu kontaktu ale na zewnątrz osłony uległ rozpyleniu, skutkiem czego przerwana została łączność reszty nalotu z elektrodą.

W wyniku zatem badań nad nalotem otrzymano takie rezultaty:

1. nalot jest przewodnikiem elektryczności i dzięki temu może być jedną z elektrod przy rozładowaniach,
2. nalot, znajdujący się w polu działania promieni atomowych, może ulegać rozpyleniu,
3. rozpylenie nalotu nie powoduje sorbcji gazu.

7. Wyniki analiz.

Naloty, powstałe z rozpylenia *Al*, *Fe* i *Cu*, zawierały w sobie związany chemicznie azot. W analizie jakościowej posługiwano się reakcją Nesslera. Nalotu powstałego przez rozpylenie *W* nie badano. Według Langmuira nalot ten składał się z WN_2 . Jedynie przy bardzo niskim ciśnieniu i wysokich napięciach *W* adsorbuje N_2 nie wiążąc się z nim chemicznie.

Tabela I.

L.	Znalezione ilości żelaza zapomocą		Znalezione ilości azotu zapomocą		Obliczony stosunek gramatomów <i>Fe</i> : <i>N</i>	
	analizy chemicznej mg	zważenia katody mg	analizy chemicznej mg	obliczenia ze znanej objętości i ciśnienia mg	z wyników analizy chemicznej	z pomiarów rozpylenia kat. i sorbcji azotu
1.	28,24		5,6		1,265	
2.		2,58		0,667		0,993
3.	13,5	12,06	3,22	2,89	1,049	1,05
4.		0,969		0,287		0,846
5.		4,65		1,14		1,02
6.		3,26		0,835		0,998
					średnio	1,03

Ilościowo badano tylko nalot, powstały przez rozpylenie *Fe*. Pozycja 1 w tabeli I przedstawia wyniki analizy nalotu, osadzonego na lampie podczas

całego szeregu pomiarów, stąd ilość składników jest stosunkowo duża. Procentowych zawartości Fe i N_2 w nalocie nie starano się nawet uzyskać, gdyż trudno było zważyć go dokładnie z całą lampą, a jeszcze trudniej wydobyć go stamtąd mechanicznie w ilościach nadających się do analizy, z powodu bardzo małej grubości warstwy oraz silnego przywierania jej do szkła. Oznaczono tylko stosunek całkowitej ilości żelaza, wyrażony w gramatomach, do ilości gramatomów związanego azotu. Stosunek ten w pierwszej pozycji wynosi 1,26 i w porównaniu z innymi jest nieco za duży.

Wyjaśnienie tego odstępstwa nie przedstawia trudności. Nalot jak wspomniano powstawał podczas całego szeregu pomiarów, wśród których było kilka z żarzeniem katody bez równoczesnych rozładowań. W takich warunkach dla żelaza sorbcja azotu nie zachodziła; żelazo nie reagowało z azotem i jako metal osadzało się na ścianach lampy, stąd jest go w stosunku do związanego azotu nieco za dużo (w porównaniu oczywiście do rezultatów innych pomiarów).

Druga analiza (pozycja 3 w tabelicy I) dała w rezultacie stosunek $Fe:N$ równy 1,049. Wynik ten sprawdzono w następujący sposób: z ubytku ciężaru katody znaleziono ilość rozpylonego żelaza; ze znanej zaś objętości aparatury, która wynosiła około 1400 cm³, i gęstości azotu (w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem) obliczono ilość zużytego azotu. Stosunek $Fe:N$ z tak otrzymanych wartości wynosi 1,05, a więc jest zgodny z otrzymanym na podstawie analizy. Różnice w oznaczonych ilościach Fe i N_2 obydwoma sposobami dochodzą maximum do 11%. Stosunki, wyliczone z innych pomiarów, w dużej mierze (odchylenie tylko w pozycji 4) są ze sobą zgodne.

Tabela II.

Metal	Liczba	Czas w godz.	Straty katody na ciężarze podczas			Napięcie V	Ilość miliamperominut podczas rozładowań	
			rozładowań		żarzenia		bez żarzenia katody	z żarzeniem katody
			bez żarzenia katody mg	z żarzeniem katody mg	bez rozładowań mg			
Żelazo	1	3	0,97	2,58	0,16	700	154	130
	2	3	1,63	4,65	0,08	800	220	212
Płatyna	1	3	8,28	10,20	0,04	700	354	357
	2	3	5,64	4,06	—	700	293	204
	3	3	4,39	4,69	—	700	269	264

W tabeli II zestawiono daty pomiarów, przeprowadzonych celem zbadania zależności intensywności rozpylenia katody od jej temperatury. W pomiarach tych oznaczono przez ważenie katody straty jej na ciężarce podczas 3 godziny trwających rozładowań raz bez żarzenia katody, drugi raz z żarzeniem jej i trzeci raz podczas tak samo silnego i tak samo długo, jak w poprzednich pomiarach trwającego żarzenia katody, ale bez rozładowań. Oba doświadczenia (rozładowania z żarzeniem katody i bez żarzenia) przeprowadzono pod tem samym napięciem. Ciśnienia starano się zachować podobne. Aby nie było wątpliwości, iż na różne rozpylenie wpłynęły różne natężenia prądów, spowodowane zależną od sorbcji i uzupełniania świeżemi porcjami gazu zmianą ciśnienia, obliczono dla każdego pomiaru ilość „miliamperominut“ i podano ją w innych rubrykach tablicy II. Drugie doświadczenie (pozycja 2 na tablicy) przeprowadzono pod wyższem i tak samo stałym napięciem. Wyniki obu doświadczeń zgodne. Straty katody na ciężarce z powodu żarzenia bez rozładowań są minimalne. Straty przy rozładowaniach z żarzeniem są około 2,7 razy większe aniżeli przy rozładowaniach bez żarzenia katody. Dla żelaza wpływ żarzenia katody na jej rozpylenie zdaje się nie ulegać wątpliwości. Gorszy, bo nie tak wyraźny, jest wynik dla platyny. Danych pod liczbą 2 nie można brać pod uwagę, ze względu na bardzo różne „miliamperominuty“.

8. Wnioski z wyników analiz i pomiarów.

Z otrzymanego przez pomiary i sprawdzonego przez analizę chemiczną stosunku zawartych w nalocie gramatomów żelaza do gramatomów azotu i wynoszącego średnio 1,03 wysnuć można następujące wnioski. Jeden atom rozpylonego żelaza wiąże ze sobą jeden atom azotu. Ponieważ każdy zaabsorbowany atom azotu jest równocześnie związany chemicznie, gdyż inaczej nie wykrytoby go w nalocie drogą chemicznej analizy (azot nie związany chemicznie nie daje reakcji na amonjak), zatem każdy atom rozpylonego żelaza wchodzi też w reakcję chemiczną oczywiście z azotem. Powstałemu tak związkowi chemicznemu, azotkowi żelaza, odpowiadałby wzór chemiczny FeN , analogiczny do wzoru azotku glinu AlN (spotkany w literaturze [M o l d e n h a u e r (5)] dla azotku żelaza, otrzymanego nie na drodze syntetycznej, wzór Fe_2N nie może być w tym wypadku na podstawie wyników pracy potwierdzony).

Zauważone własności azotku żelaza. A) Fizyczne:

1. barwa czarna, w cienkich warstwach brunatno przeświecająca;
2. nie podlega przyciąganiu magnetycznemu;
3. przewodzi elektryczność.

B) Chemiczne: łatwa rozpuszczalność w rozcieńczonych kwasach. Rozpuszczalności w wodzie, nawet gorącej, nie zauważono (możliwe, że nie

zachodzi ono z powodu ochronnych, powierzchniowych warstw tlenku żelaza, powstałego przez rozkład azotku). Innych własności azotku nie zbadano, gdyż otrzymanywane ilości nalotu były dla tych celów niewystarczające. Z tego samego powodu nie dokonano też dokładniejszych analiz.

Stwierdzenie, iż w nalocie niema wolnego żelaza, tłumaczy doskonale fakt, dlaczego rozpylany nalot nie powoduje sorbcji. Jon azotu, uderzający w katodę i trafiający tym razem w atom żelaza o nasyconej wartościowości, nie wchodzi z nim w reakcję chemiczną i nie zmienia już swej dużej energii kinetycznej w energję chemiczną endotermicznego związku. Jego energja, nie wystarczająca do rozbicia uderzanej cząsteczki, zużywa się na wyrzucenie jej jako promienia atomowego wtórnego w przestrzeń.

Zależności sorbcji od materiału katody nie badano specjalnie. Zestawienie krzywych dla tych samych warunków rozładowań a różnych metali, szereguje badane metale *Fe, W, Al*, pod względem szybkości sorbcji, zgodnie z szeregiem, otrzymanym przez *Güntherschultze* i *Blechschmidta* dla rozpylenia katodowego.

Aby otrzymać odpowiedź na postawione w ustępie 2 zagadnienia, czy sorbcja względnie reakcja chemiczna rzeczywiście zależy od rozpylenia katodowego, należy zestawić i porównać charakterystyki zależności obu tych zjawisk od wspólnych czynników. I tak:

1. Materiał katody.

Rozpylenie katodowe zależy od materiału katody. Wszystkie metale dają się pod względem intensywności rozpylenia katodowego w tych samych warunkach rozładowań ułożyć w szereg, który dla rozpylenia w atmosferze azotu (podany przez *Blechschmidta*) wygląda następująco: *Ag, Au, Sb, Pb, Bi, Cu, Sn, Pt, Ni, Cd, Fe, W, Zn*. Intensywność rozpylenia jest tu malejąca. Jak wspomniano powyżej, badane metale można też pod względem intensywności sorbcji ułożyć w szereg, w którym kolejność ich jest zgodna z kolejnością metalu w szeregu *Blechschmidta*, a także *Güntherschultze*. Silniej absorbuje żelazo niż wolfram.

2. Ciśnienie gazu.

Ze spadkiem ciśnienia gazu rozpylenie katodowe wzrasta: *Kohl-schütter* (4). Podobnie: ze spadkiem ciśnienia azotu chyżość sorbcji rośnie. Świadczą o tem krzywe dla różnych ciśnień a równych mocy elektrycznych.

3. Spadek katodowy.

Rozpylenie katodowe dla wyższych spadków katodowych wzrasta proporcjonalnie do spadku katodowego; dla innych natomiast asymptotycznie (*Blechschmidta*) zbliża się do zera. Sorbcja azotu wzrasta też ze wzrostem spadku katodowego; granicy w spadku

katodowym, poniżej której, mimo istniejących rozładowań elektrycznych, nie zachodziłaby sorbcja azotu, w niniejszej pracy nie zauważono.

4. Natężenie prądu.

Z natężeniem prądu wzrasta tak samo rozpylenie katodowe jak i sorbcja azotu.

5. Temperatura katody.

Rozpylenie katodowe według prac Granquista i Blechschmidta od temperatury katody nie zależy. Twierdzenie to zostało uogólnione na podstawie doświadczeń z platyną i srebrem. Pominąwszy to, iż pomiary sorbcji przeprowadzano w niniejszej pracy dla innych metali, do których uogólnienia te mogą się nie stosować, doświadczenia z platyną i żelazem, przeprowadzone specjalnie w celu zbadania zależności rozpylenia katodowego od temperatury, katody wykazują, iż rozpylenie katodowe zależy od temperatury katody, przynajmniej dla badanych metali. Ze wzrostem temperatury katody intensywność rozpylenia jej wzrasta. Podobnie: ze wzrostem temperatury katody rośnie chyżość sorbcji, co zostało wykazane na całym szeregu krzywych.

Jeżeli zatem wziąć pod uwagę fakt, iż zależność sorbcji i rozpylenia katodowego od wspólnych czynników jest zupełnie podobna i posiada ten sam charakter, dalej, iż produkty rozpylenia znajdują się bardzo często w ścisłym związku z zaabsorbowanym gazem, można dojść do wniosku, iż sorbcja gazu, zachodząca podczas rozładowań elektrycznych, istotnie zależy od rozpylenia katodowego.

9. Wyniki pracy.

W pracy niniejszej stwierdzono, że:

1. przy rozładowaniach elektrycznych w atmosferze azotu pod ciśnieniem rzędu 2,0—0,02 mm Hg, w lampie o elektrodach z *Cu*, *Al*, *Fe*, *W* i *Pt*, zachodzi sorbcja azotu;
2. szybkość sorbcji dla danego metalu zależy od:
 - a) przyłożonego do elektrod napięcia; ze wzrostem napięcia rośnie szybkość sorbcji. Sorbcja zachodzi tu przy najniższem napięciu, potrzebnem do utrzymania rozładowania; szybkość jej jest wtedy bardzo mała;
 - b) od natężenia prądu; obniżenie natężenia prądu powoduje spadek chyżości sorbcji;
 - c) od mocy elektrycznej: przy stałej mocy elektrycznej szybkość sorbcji jest w wielkiem przybliżeniu stała, o ile niema przytem znacznej zmiany ciśnienia gazu w lampie;

- d) od ciśnienia; przy wyższych ciśnieniach trzeba zużyć dużo większej mocy elektrycznej dla uzyskania tej samej szybkości sorbcji, co przy ciśnieniach niższych;
- e) od temperatury katody; szybkość sorbcji wzrasta z temperaturą katody. Im temperatura katody wyższa tem niższego trzeba użyć napięcia i tem mniejszej mocy elektrycznej rozładowań dla uzyskania tej samej szybkości sorbcji. Przy bardzo wysokiej temperaturze zachodzi sorbcja dla W nawet bez przyłożonego napięcia. Szybkość sorbcji zależy wtedy od temperatury metalu;
3. w nalotach, otrzymanych po rozpyleniu Cu , Al i Fe , znajduje się azot związany chemicznie;
4. wszystkie azot, zaabsorbowany przez rozpylone żelazo, jest związany chemicznie;
5. stosunek gramatomów rozpylonego żelaza do gramatomów związanego chemicznie azotu równa się jedności;
6. prawdopodobnie cała ilość rozpylonego żelaza wchodzi w reakcję chemiczną z azotem. Powstałemu stąd związkowi azotkowi żelaza, odpowiadaby wzór FeN ;
7. Nalot, otrzymany przez rozpylenie żelaza, azotek żelaza: 1. rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonych kwasach (w wodzie rozpuszczalności nie stwierdzono), 2. jest przewodnikiem elektryczności, 3. nie podlega przyciąganiu magnetycznemu;
8. rozpylenie katodowe metali zależy od temperatury katody dla żelaza: prawdopodobnie także dla platyny, glinu, wolframu i innych metali;
9. nalot z azotku żelaza użyty za katodę ulega rozpyleniu katodowemu, przyczem sorbcja azotu nie zachodzi;
10. glin metaliczny, którego powierzchnia została doskonale oczyszczona zapomocą rozpylenia katodowego, nie ulega utlenieniu w powietrzu suchem i temperaturze pokojowej nawet w obecności par Hg .

W powietrzu wilgotnem pokrywa się momentalnie białym nitkowatym nalotem tlenku.

Pracę niniejszą wykonano w II Zakładzie Fizycznym Politechniki Lwowskiej pod kierunkiem P. Profesora Dr. Czesława Reczyńskiego, któremu za wskazanie tematu oraz liczne i cenne wskazówki i rady udzielane mi w toku pracy, składam szczerze i serdeczne wyrazy głębokiej wdzięczności.

B I B L J O G R A F J A.

1. V. Kohlschütter u. Müller, ZS. f. Elektrochemie 12, 365, 1906.
2. V. Kohlschütter u. Th. Goldschmidt, Z. S. f. Elektrochemie 14, 221, 1908.
3. V. Kohlschütter, ZS. f. Elektrochemie 15, 316, 1909.
4. V. Kohlschütter, Jahrbuch d. Rad. u. Elektr. 9, 355, 1912.
5. J. Stark, ZS. f. Elektrochemie 14, 752, 1908.
6. J. Stark, ZS. f. Elektrochemie 15, 509, 1909.
7. I. Langmuir, ZS. f. Anorg. Chemie 85, 261, 1914.
8. W. Moldenhauer, D. Reaktionen d. fr. Stickstoffs, 1920.
9. W. Gerlach, Ergeb. d. ex. Naturwissenschaften III, 182, 1924.
10. E. Pietsch, Ergeb. d. ex. Naturwissenschaften V, 213, 1926.
11. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. 81, 999, 1926.
12. A. Güntherschultze, ZS. f. Phys. 36, 563, 1926.
13. A. Güntherschultze, ZS. f. Phys. 38, 575, 1926.
14. A. Güntherschultze, ZS. f. technische Phys. 8, 169, 1927.
15. A. v. Hippel, Ann. d. Phys. 80, 672, 1926.
16. A. v. Hippel, Ann. d. Phys. 81, 1043, 1926.
17. Th. Baum, ZS. f. Phys. 40, 686, 1927.
18. M. Pawłow, Spr. i Pr. P. T. F. t. III, 101, 1927.
19. W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphys. XIV, 463, 1927.
20. G. Mierdel, Handb. d. Experimentalphys. XIII, 400, 1929.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej, Lwów, dnia 20 września 1929.

Rękopis otrzymany d. 20 grudnia 1929.
