

ACTA PHYSICA POLONICA



P. 4/39

VOL. VIII, FASC. 1

W I L N O 1939

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Orders and inquires concerning
Acta Physica Polonica
— complete sets, volumes and single fascicules —
as well as other
Polish scientific periodicals
published
before and after the war,
regularly and irregularly,
are to be sent to:

Export and Import Enterprise „RUCH”
Warszawa 1, P.O. Box 154, Poland
Ask for catalogues, folders and sample copies.

ACTA PHYSICA POLONICA



P. 4 / 39

VOL. VIII, FASC. 1

W I L N O 1939

WYDANE Z ZASIĘKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

**POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE
THE POLISH PHYSICAL SOCIETY
LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE
POLNISCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT**

Zarząd — Officers — Conseil — Vorstand

Przewodniczący — President — Président — Vorsitzender

Prof. Dr Stefan PIENKOWSKI, Warszawa

Wice-Przewodniczący—Vice-President—Vice-Président—Stellvertretender Vorsitzender

Prof. Czesław BIAŁOBRZESKI, Warszawa

Członkowie — Members — Membres — Mitglieder

Sekretarz — Secretary — Secrétaire — Geschäftsführer

Doc. Dr Władysław KAPUŚCIŃSKI, Warszawa

Skarbnik — Treasurer — Trésorier — Schatzmeister

Prof. Dr Stanisław ZIEMECKI, Warszawa

Prof. Dr Józef PATKOWSKI, Warszawa

Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa—Presidents of the Local Sections — Présidents des Séctions Locales -- Vorsitzende der Ortsvereine

Prof. Dr Stanisław ZIEMECKI, Warszawa

Prof. Dr Wiktor KEMULA, Lwów

Prof. Dr Szczepan SZCZENIOWSKI, Wilno

Prof. Dr Jan WEYSSENHOFF, Kraków

Prof. Dr Henryk NIEWODNICZAŃSKI, Poznań

Komitet Redakcyjny:

Board of Editors:

Comité de Rédaction:

Redaktionsausschuss:

Redaktor — Editor — Rédacteur — Schriftleiter

Szczepan SZCZENIOWSKI, Wilno

Członkowie — Members — Membres — Mitglieder

Aleksander JABŁOŃSKI, Wilno

Józef PATKOWSKI, Wilno

Wacław STASZEWSKI, Wilno

Dh 29/1/73

Relation between the specific heat of benzene and temperature

O zależności ciepła właściwego benzenu od temperatury

By J. MAZUR, 1-st Physical Institute of the Polytechnic School, Warsaw

(Received 18-th March 1939)

By means of the apparatus employed already for the research on nitrobenzene and ethyl ether the author has determined the dependence of the specific heat of benzene on temperature within the range from $5,4^{\circ}$ to 20°C . In order to explore qualitatively the phenomenon, the heating and the cooling curves of benzene have been determined. No anomaly in the dependence of the specific heat upon temperature was found. The annexed table contains the detailed results of the measurements and the diagram shows the relation between the specific heat of benzene and temperature.

In connection with recent researches of the author on liquids measurements of the specific heat of especially purified benzene as depending on temperature were performed. The problem was in as much important as, on the ground of measurements of numerous physical properties executed by different experimentators, the existence of a point of transformation of two different liquid modifications of benzene could have been inferred. In particular, the existence of a transformation point of two liquid phases of benzene has been affirmed by ALAN, MENZIES and LACOSS (1). However, the existence of such a transformation point in benzene, whose molecules do not have permanent electric moments, seems rather strange.

The specific heat of benzene had previously been determined by many experimentators (2—15, 19—26), but the methods of measurement were often obsolete, moreover, the degree of purity of benzene employed by different experimentators was not the same. This should explain the great discords between the results of measurements of various experimentators. It is well known that benzene is often employed for the calibration of

calorimeters; this circumstance also led me to perform exact measurements of its specific heat in different temperatures.

The purification of the sample examined took place in the following manner: the benzene mixed with aqueous solution of soda and permanganate of potassium was shaken mechanically by means of a stirrer during five hours. It was then separated and washed out with water several times distilled, and finally dried with calcium sulphide and metallic sodium.

By means of an apparatus containing a rectification column and a LIEBIG refrigerator the benzene was distilled off the metallic sodium. For the research was employed the main fraction, the boiling temperature of which during the whole period of distillation was $79,6^{\circ}\text{C}$. In order to preserve the benzene from humidity, metallic sodium was put into the container in which the benzene was kept. Immediately before the measurement the benzene was distilled into the calorimeter. The apparatus employed for the measurement of the specific heat of benzene was the same which has been used for the study of nitrobenzene and ethyl ether (16, 17, 18). Before the definitive measurements and in order to study the qualitative behaviour of the specific heat, the heating and the cooling curves of benzene were determined, the rise of temperature being very slow (1 1/2 hours). Both the heating and the cooling curve did not show any anomalies. The annexed table I contains the values of the specific heat for different temperatures within the range between $5,4^{\circ}$ and 20°C and the diagram shows the specific heat of benzene as function of temperature.

The curve showing the variation of the specific heat with temperature also does not display any anomaly.

The specific heat of benzene within the range studied can be represented by the formula:

$$C = 0,3764 + 0,001861 t + 0,000003 t^2.$$

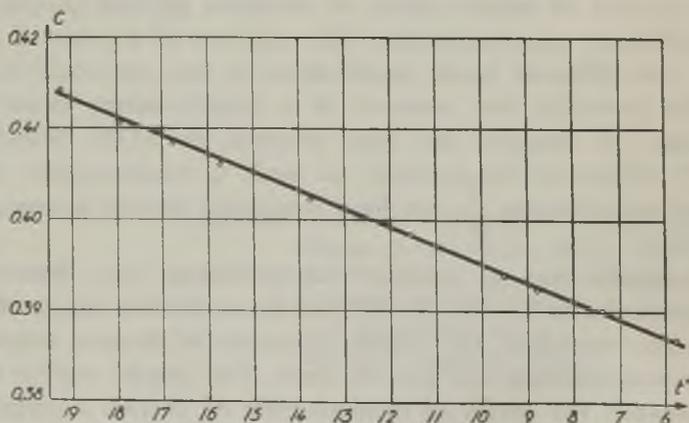


FIG. 1

Table I.

Heating current <i>mA</i>	Heating time <i>Sec.</i>	Heating tension <i>Volt</i>	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Temperature change $^{\circ}\text{C}$	Heat supplied <i>cal.</i>	Heat capacity of empty calorimeter <i>cal./$^{\circ}\text{C}$</i>	Total heat capacity <i>cal./$^{\circ}\text{C}$</i>	Specific heat <i>cal./$^{\circ}\text{C}$. g</i>
43,0	120,1	3,86	5,453	0,096	3,5261	13,6166	36,7143	0,3864
92,0	60,2	8,48	5,774	0,226	8,3074	13,6196	36,7520	0,3870
89,8	60,1	8,22	7,376	0,212	7,8461	13,6404	36,9586	0,3901
90,0	60,1	8,20	8,806	0,211	7,8436	13,6552	37,1367	0,3929
90,5	60,0	8,34	9,490	0,215	8,0080	13,6701	37,2328	0,3942
43,0	120,1	3,87	11,272	0,094	3,5336	15,6834	37,4571	0,3977
90,8	60,2	8,28	11,552	0,213	8,0019	13,6849	37,4939	0,3983
91,5	60,0	8,30	13,787	0,215	8,1132	13,7146	37,7830	0,4027
91,4	60,2	8,35	15,710	0,214	8,1204	13,7383	38,0309	0,4064
91,4	60,0	8,35	16,421	0,212	8,0930	13,7443	38,1199	0,4078
43,0	120,0	3,87	16,560	0,092	3,5200	13,7457	38,1453	0,4082
42,8	120,1	3,89	16,833	0,175	6,6823	13,7502	38,1736	0,4086
90,8	60,2	8,28	17,857	0,209	7,9980	13,7606	38,3149	0,4108
92,0	60,1	8,48	17,971	0,216	8,2856	13,7650	38,3313	0,4110
90,0	60,1	8,22	18,630	0,205	7,8566	13,7739	38,4120	0,4122
91,3	60,0	8,33	19,335	0,209	8,0629	13,7769	38,4986	0,4136
90,2	60,1	8,23	19,496	0,205	7,8832	13,7814	38,5270	0,4140

The voltmeter circuit resistance was 500 *ohm*. The calorimeter contained 59,772 g of benzene.

Streszczenie

W związku z całokształtem badań przeprowadzonych ostatnio nad cieczami autor wykonał pomiary ciepła właściwego benzenu w zależności od temperatury dla obszaru od 5,5 $^{\circ}\text{C}$ do 19,5 $^{\circ}\text{C}$; zagadnienie to nasuwało się dlatego, że na podstawie starych pomiarów całego szeregu własności fizycznych, wykonanych zresztą przez różnych badaczy, można było wnioskować o możliwości istnienia w benzenie dwóch różnych faz ciekłych; do takiego wniosku doszli między innymi ALAN, MENZIES i LA-COSS (7).

Drugim powodem, który skłonił autora do wyznaczenia ciepła właściwego benzenu, był fakt, że wymieniona substancja jest powszechnie stosowana do cechowania kalorymetrów, aczkolwiek między wartościami ciepła właściwego u poszczególnych autorów (2 — 15, 19 — 26) (np. dla 20 $^{\circ}\text{C}$) istnieją znaczne rozbieżności.

Do swoich prac autor użył preparatu specjalnie kilkakrotnie oczyszczonego, przechowywanego w ampułkach z ciemnego szkła i bezpośrednio przed pomiarem przedestylowywanego wprost do aparatury.

W celu jakościowego zbadania przebiegu ciepła właściwego wyznaczono krzywe ogrzewania i ochładzania benzenu w szerokim obszarze temperatur, obejmującym również rzekomy punkt przemiany jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą; zmiana temperatury odbywała się bardzo powoli (około 1⁰/₂ godziny).

Zarówno do badania krzywej ogrzewania, jak i do szczegółowych pomiarów wartości ciepła właściwego, stosowane były aparatury wzorowane na wypróbowanych aparaturach lejdejskich, używanych w Laboratorium KAMERLINGH ONNESA do badań nad helem, kryptonem i innymi ciałami.

Przebieg krzywych ogrzewania i ochładzania, jak i przebieg wartości ciepła właściwego jako funkcji temperatury dla całego badanego obszaru, nie wykazują żadnych anomalii. Stosując metodę najmniejszych kwadratów można wartości ciepła właściwego w zależności od temperatury ująć dla badanego obszaru we wzór:

$$C = 0,3764 + 0,001861 t + 0,000003 t^2.$$

Załączony rysunek daje obraz przebiegu zależności ciepła właściwego od temperatury.

References

1. ALAN, W., MENZIES, C. und LACOSS, D. A.: *Proc. Nat. Acad. of Sc.* **18**, 144 (1932).
2. ANDREWS, D. H.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **48**, 1287 (1926).
3. AOYAMA, S. and KAUDA, E.: *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **24**, 119 (1935).
4. BAUD, E.: *Ann. chim. phys.* **27**, 89 (1912).
5. LE BLANC, M. und MÖBIUS, E.: *Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig Math. Phys. Kl.* **85**, 75 (1933).
6. BOGOJAWLENSKY, A.: *Schr. Naturf. Ges. Dorpat* **1**, (1904).
7. DEJARDIN, G. *Ann. de phys.* **11**, 253 (1919).
8. FERGUSON, A. and MÜLLER, J. T.: *Proc. Phys. Soc.* **45**, 194 (1933).
9. FLOCK, E. F., GINNINGS, D. C. and HOLTON, W. B.: *Bur. of Stand. Journ. of Res.* **6**, 886 (1931).
10. FORSCH, C.: *Ann. der Phys.* **12**, 202, (1903).
11. HAUFFMAN, H. M., PARKS, G. S. and DANIELS, H. C.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **52**, 1549 (1930).
12. DE HENN et DERUYTS, F.: *Bull. de l'Ac. Belg.* **15**, 168 (1888).
13. KOLOSSOWSKY, N. et UDOWENKO, W. W.: *C. R.* **197**, 519 (1933).
14. MARLEY, W. G.: *Proc. Phys. Soc.* **45**, 591 (1933).
15. MASS, O. and WALDBAUER, L. J.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47**, 1 (1925).
16. MAZUR, J.: *Acta Phys. Polon.* **7**, 285 (1939).
17. " " *Acta Phys. Polon.* **7**, 290 (1939).
18. " " *Acta Phys. Polon.* **7**, 318 (1939).

19. MILLS, J. E. and MAC RAE, D.: *Journ. phys. chem.* **14**, 797 (1910).
20. NERNST, W.: *Ann. der Phys.* **36**, 395 (1911).
21. PICKERING, S. U.: *Proc. Roy. Soc.* **49**, 11 (1890).
22. RICHARDS, W. T. and WALLACE, J. H. Jr.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2705 (1932).
23. STEPHENS, P.: *Phil. Mag.* **17**, 297 (1934).
24. TIMOFEJEV, W.: Dissertation Kiev (1905).
25. TREHIN, R.: *Ann. de phys.* **15**, 246 (1921).
26. WILLIAMS, J. W. and DANIELS, F.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47**, 1490 (1925).

Über die spezifische Wärme des Äthylalkohols*

O zależności ciepła właściwego alkoholu etylowego od temperatury

Von J. MAZUR, I Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
Warszawa

(Eingegangen am 25. März 1939)

Es wurde die spezifische Wärme von speziell gereinigtem Äthylalkohol im Temperaturbereich von 25° bis -100°C bestimmt, wobei die Apparatur benutzt worden ist, die in früheren Arbeiten des Verfassers über Nitrobenzol, Äthyläther und Benzol angewendet worden war. Um das Verhalten der spezifischen Wärme schon rein qualitativ zu untersuchen, wurden auch die Erwärmungs- und die Abkühlungskurve des Äthylalkohols aufgenommen; beide Kurven weisen keine Anomalie auf. Die Versuchsergebnisse werden im folgenden mitgeteilt und graphisch dargestellt.

Systematische Untersuchungen über die spezifische Wärme des Äthylalkohols gab es bisher nicht.

BATTELLI (7) hat im Temperaturgebiet von -28° bis -91° nur fünf Werte der spezifischen Wärme des Äthylalkohols bestimmt, neuerdings hat PARKS (11) im Temperaturbereich von $+30^{\circ}$ bis -186° sieben Werte angegeben; einzelne Werte der spezifischen Wärme sind von einigen Beobachtern (3, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13, 14) bestimmt worden: die Resultate dieser Messungen stimmen im allgemeinen nicht überein, auch kann man über die Reinheit der Präparate nichts ganz bestimmtes sagen.

Die ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung und der Methode der Messungen befindet sich in der Arbeit des Verfassers über die spezifische Wärme des Nitrobenzols (9).

Wegen der verhältnismässig hohen Temperaturen konnte als Aussenbad ein Gemisch flüssiger Luft und Petroläthers oder auch flüssiger Luft und Äthyläthers verwendet werden; die Temperatur des Bades stieg in-

* Vorgetragen während der IX Tagung Polnischer Physiker in Wilno, September 1938.

folge der Wärmezufuhr aus der Umgebung ganz von selbst mit der dem Gang der Messung entsprechenden Geschwindigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Heizstöße angewandt und jedesmal die Temperaturerhöhung festgestellt; die Heizstromstärke lag zwischen 40 und 90 Milliampere, die Heizzeit zwischen 60 und 180 Sekunden; alle Messungen wurden bei Temperaturen ausgeführt, bei welchen der Äthylalkohol noch vollkommen flüssig und klar war.

Der zu den Versuchen benutzte Äthylalkohol wurde sorgfältig gereinigt und unmittelbar vor den Messungen direkt ins Kalorimeter hinüberdestilliert.

Als Ausgangsprodukt wurde der „absolut-luxus“ Äthylalkohol des Polnischen Spiritus-Staatsmonopols benutzt; die Reinigungsmethode wurde schon früher genau beschrieben (8).

Die Reinheit des Alkohols wurde refraktometrisch geprüft und kontrolliert. Nach der Reinigung wurde der Alkohol in einem dunkelbraunen Glaskolben aufbewahrt; unmittelbar vor den Messungen wurde der schon früher gereinigte Alkohol über metallischem Calcium gekocht und ins Kalorimeter hin überdestilliert.

Es wurden drei verschiedene Portionen des Äthylalkohols untersucht und mit jeder Portion eine volle Reihe von Messungen ausgeführt.

Die Ergebnisse aller Reihen von Messungen stimmen vollkommen gut überein; sie sind in der Tabelle angegeben und in der Figur graphisch dargestellt.

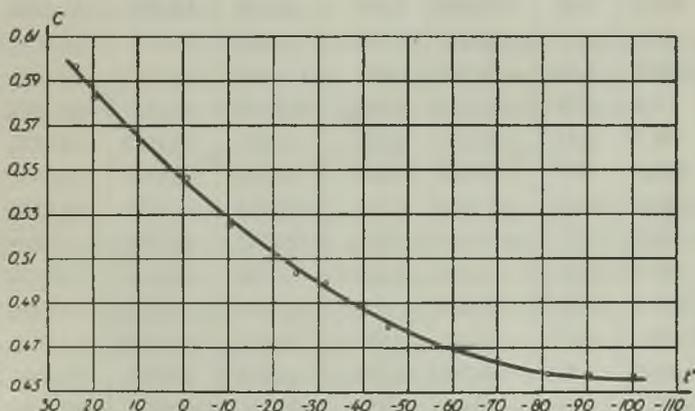


FIG. 1

Tabelle I

Heizstrom J in Milliamp.	Heizzeit in Sekunden	Heiz- spannung in Volt	Mittlere Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur- differenz $\Delta^{\circ}C$	Korrigierte Energiezu- fuhr in Cal.	Wärmekapa- zität des Sys- tems in Cal./ $^{\circ}C$	Wärmekapa- zität des leeren Kalori- meters in Cal./ $^{\circ}C$	Spezifische Wärme in Cal./ $^{\circ}C \cdot g$
43,0	120,0	3,87	24,696	0,077	3,5270	13,8511	45,8064	0,5951
43,0	120,8	3,87	19,734	0,079	3,5519	13,7888	45,1351	0,5837
43,0	120,2	3,87	19,558	0,078	3,5343	13,7873	45,1223	0,5835
92,0	60,1	8,40	19,009	0,182	8,2069	13,7769	45,0405	0,5822
92,0	60,1	8,38	18,591	0,182	8,1875	13,7725	44,9888	0,5813
42,9	180,2	3,87	16,833	0,118	5,2873	13,7502	44,7560	0,5774
91,8	60,0	8,38	13,210	0,184	8,1595	13,7057	44,2996	0,5697
92,0	90,1	8,38	11,809	0,279	12,2811	13,6894	44,1271	0,5668
43,0	120,1	3,86	10,697	0,080	3,5246	13,6790	43,9953	0,5646
90,8	60,1	8,26	10,000	0,182	7,9703	13,6701	43,9101	0,5631
90,4	60,1	8,28	9,632	0,181	7,9547	13,7725	43,9690	0,5623
92,0	60,0	8,38	9,585	0,186	8,1796	13,6671	43,8637	0,5623
43,0	120,2	3,84	8,616	0,080	3,5099	13,6552	43,7433	0,5603
92,4	60,1	8,50	3,251	0,193	8,3320	13,5914	43,1232	0,5499
42,9	120,0	3,85	3,030	0,081	3,5065	13,5870	43,0887	0,5494
43,0	180,0	3,83	2,927	0,122	5,2446	13,5840	43,0750	0,5492
92,3	60,0	8,42	-1,414	0,194	8,2525	13,5321	42,5950	0,5412
42,9	121,0	3,85	-3,778	0,083	3,5112	13,5024	42,3350	0,5369
42,9	180,0	3,85	-10,872	0,127	5,2655	13,4163	41,6018	0,5249
92,7	60,2	8,43	-11,954	0,201	8,3327	13,4030	41,4929	0,5231
42,9	120,0	3,85	-12,025	0,085	3,5106	13,4030	41,4929	0,5231
90,4	60,0	8,28	-25,228	0,198	7,9632	13,2531	40,2937	0,5036
90,4	90,0	8,28	-26,211	0,297	11,9468	13,2397	40,2084	0,5022
90,4	90,0	8,28	-27,533	0,298	11,9468	13,2249	40,1012	0,5005
92,0	60,1	8,38	-30,164	0,206	8,2187	13,1922	39,8822	0,4970
43,0	120,0	3,87	-45,923	0,092	3,5465	12,9978	38,7561	0,4797
93,0	60,1	8,26	-47,683	0,212	8,2003	12,9726	38,6353	0,4779
92,3	90,0	8,38	-56,547	0,325	12,3733	12,8539	38,1273	0,4706
90,4	60,0	8,28	-57,540	0,209	7,9439	12,8420	38,0757	0,4699
92,3	90,0	8,38	-58,613	0,326	12,3753	12,8272	38,0184	0,4691
93,4	60,1	8,50	-70,192	0,227	8,4900	12,6610	37,4795	0,4622
92,3	60,1	8,38	-74,539	0,222	8,2743	12,5927	37,3092	0,4603
92,0	60,1	8,25	-78,638	0,218	8,1200	12,5289	37,1654	0,4588
91,3	60,0	8,29	-81,403	0,218	8,0815	12,4844	37,0763	0,4580

Tabelle Ia

Heizstrom J in Milliamp.	Heizzeit in Sekunden	Heiz- spannung in Volt	Mittlere Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur- differenz $\Delta^{\circ}C$	Korrigierte Energiezu- fuhr in Cal.	Wärmekapa- zität des Sys- tems in Cal./ $^{\circ}C$	Wärmekapa- zität des leeren Kalori- meters in Cal./ $^{\circ}C$	Spezifische Wärme in Cal./ $^{\circ}C$. g
92,0	60,2	8,23	-85,002	0,220	8,1199	12,4280	36,9743	0,4571
91,3	60,1	8,28	-86,931	0,220	8,1076	12,3954	36,9234	0,4568
91,2	60,1	8,30	-88,182	0,220	8,1063	12,3761	36,8874	0,4565
91,3	60,1	8,30	-88,993	0,221	8,1643	12,3627	36,8660	0,4563
91,2	60,1	8,30	-90,416	0,220	8,1077	12,3390	36,8342	0,4562
91,8	60,3	8,23	-92,437	0,221	8,1204	12,3063	36,7983	0,4561
91,0	61,0	8,28	-93,816	0,220	8,0725	12,2855	36,7765	0,4561
91,1	60,1	8,30	-94,693	0,220	8,1015	12,2722	36,7610	0,4560
91,0	61,0	8,28	-96,005	0,221	8,0739	12,2499	36,7425	0,4560
91,8	60,3	8,23	-97,321	0,221	8,1233	12,2306	36,7264	0,4559
91,1	60,1	8,30	-98,621	0,221	8,1040	12,2113	36,7082	0,4559
91,3	60,1	8,30	-99,001	0,221	8,1221	12,2024	36,7058	0,4558

Anmerkung. Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 Ohm;
das Kalorimeter enthielt 53,700 g Äthylalkohol.

Es ist ersichtlich, dass die Kurve, welche den Verlauf der spezifischen Wärme des Äthylalkohols in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, keine Unstetigkeit aufweist; die spezifische Wärme ändert sich stark mit der Temperatur und nämlich im ganzen untersuchten Gebiet nach einem parabolischen Gesetz.

Wenn man die Zahlenergebnisse der direkten Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgleicht, kann die spezifische Wärme des Äthylalkohols durch folgende Formel dargestellt werden:

$$C_t = 0,5437 + 0,001858 t + 0,0000098 t^2.$$

Es wurden auch die Erwärmungs- und die Abkühlungskurve des Äthylalkohols aufgenommen; die Aufnahme der Erwärmungskurve geschah in der Weise, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit bis dicht an ihren Erstarrungspunkt, also ungefähr 2° oberhalb desselben, abkühlte und dann unter ständigem Rührem den Temperaturanstieg beobachtete. Zu diesem Zweck war das Widerstandsthermometer an den Kompensationsapparat angeschlossen und es wurde je 10 Sekunden der Galvanometerausschlag auf einer vorher geeichten Skala abgelesen. Der langsame Temperaturanstieg betrug bei allen Versuchen etwa $0,03^{\circ}$ bis $0,1^{\circ}$ /Minute, was

auf der Skala des Galvanometers einer Fortbewegung des Lichtzeigers um 6 bis 20 mm/Minute entsprach.

Auch die Abkühlungskurven bei fallender Temperatur wurden mehrmals beobachtet; diese Messungen sind jedoch nicht so genau, weil die durch die Kühlungsrichtung bewirkte Abkühlung nicht so regelmässig wie der durch die konstante Aussentemperatur bedingte Temperaturanstieg verläuft. Die Erwärmungs- und die Abkühlungskurven weisen keine Anomalie auf.

Herrn Assistenten Ing. H. SOCHACKI danke ich für die mir während dieser Arbeit erteilte technische Hilfe.

Dem Leiter des chemischen Laboratoriums des Polnischen Spiritus-Staatsmonopols, Herrn Ing. MISSUNA, danke ich dafür, dass er freundlich den „absolut-luxus“ Äthylalkohol zu meiner Verfügung gestellt hat.

Streszczenie

Systematycznych badań przebiegu ciepła właściwego alkoholu etylowego w zależności od temperatury dotąd brak. A. BATTELLI (1) wyznaczył dla obszaru od -28° do -91° pięć wartości ciepła właściwego a ostatnio PARKS (11) dla obszaru od $+30^{\circ}$ do -186° zaledwie siedem wartości; pozostali badacze ograniczyli się do tego, by wyznaczyć bądź przeciętne wartości dla bardzo wąskich przedziałów temperatur, bądź też wprost przygodnie wartości dla pewnych dowolnych temperatur. U większości z nich metody pomiaru są przestarzałe, wyniki pomiarów jaskrawo niezgodne, o czystości badanych preparatów trudno powiedzieć coś konkretnego.

Pomiary ciepła właściwego alkoholu etylowego wykonano przy pomocy aparatury używanej poprzednio do prac nad nitrobenzenem, eterem etylowym i benzenem.

Alkohol „absolutny-luksusowy” po specjalnym oczyszczeniu został przedestylowany wprost do kalorymetru z nad wapnia metalicznego, otrzymanego na drodze elektrolitycznej.

Ciepło właściwe alkoholu etylowego wyznaczono dla obszaru od 25° do -100°C powtarzając pomiary kilkakrotnie.

Wartości ciepła właściwego maleją szybko ze spadkiem temperatury według prawa parabolicznego, przy czym w okolicach punktu zestalenia krzywa staje się niemal równoległa do osi temperatur. Wyznaczono również krzywe ogrzewania i ochładzania dla wymienionej substancji; żadnych anomalii w przebiegu wartości ciepła właściwego nie stwierdzono. Stosując metodę najmniejszych kwadratów ujęto zależność ciepła właściwego alkoholu etylowego od temperatury we wzór:

$$C = 0,5437 + 0,001858 t + 0,0000098 t^2.$$

Literaturverzeichnis

1. BATTELLI, A.: *Rend. Lincei* **16**, 243 (1907):
2. " " *Phys. ZS.* **9**, 671 (1908).
3. BLÜMCKE, A.: *Wied. Ann.* **25**, 145 (1885).
4. BOSE, E.: *Gött. Nachr. Math. phys. Kl.*, 278 (1906).
5. " " *ZS. für phys. Chem.* **58**, 585 (1907).
6. KELLEY, K. K.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **51**, 779 (1929).
7. LUGININ, A.: *Ann. chim. phys.* **13**, 289 (1898).
8. MAZUR, J.: *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 181 (1931).
9. " " *Acta Phys. Polon.* **7**, 290 (1939).
10. NADEJDINE, A.: *Journ. de la Soc. phys. chim. russe* **16**, 222 (1884).
11. PARKS, G. S.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47**, 338 (1925).
12. SCHÜLLER, J. H.: *Pogg. Ann.* **116**, 192 (1879).
13. TIMOFEJEW, W.: *Izwestia Kiewsk. Politech. Institut.* **1** (1905).
14. WILLIAMS, J. W. and DANIELS, F.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 903 (1924).

Über die spezifische Wärme des Schwefelkohlenstoffs*

O zależności ciepła właściwego dwusiarczku węgla od temperatury

Von J. MAZUR, I Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
Warszawa

(Eingegangen am 5. April 1939)

Es wurde die spezifische Wärme des Schwefelkohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur, von $+20^{\circ}$ ab bis zu -101° , bestimmt, wobei die in einer früheren Arbeit des Verfassers über Nitrobenzol benutzte Apparatur angewendet wurde. Um das Verhalten der spezifischen Wärme des Schwefelkohlenstoffs schon rein qualitativ zu untersuchen, wurde auch seine Erwärmungs- und Abkühlungskurve aufgenommen. Die Änderung der spezifischen Wärme wird durch eine Parabel dargestellt und weist im oben erwähnten Temperaturgebiet keine Anomalie auf. Die Ergebnisse der Versuche werden im folgenden mitgeteilt und besprochen. Es konnte festgestellt werden, dass kein Umwandlungspunkt im flüssigen Schwefelkohlenstoff existiert.

Vor einigen Jahren habe ich die Dielektrizitätskonstante und die Dichte des Schwefelkohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar in einem weiten Intervall von einigen Grad unterhalb des Schmelzpunktes an bis $+20^{\circ}\text{C}$ in das flüssige Gebiet hinauf, gemessen (6, 7, 8, 9).

Des weiteren hat Prof. M. WOLFKE zusammen mit mir die Erwärmungs- und die Abkühlungskurve aufgenommen und einen Umwandlungspunkt des flüssigen Schwefelkohlenstoffs bei -90°C , also ungefähr 22° oberhalb des Schmelzpunktes, festgestellt (16, 17, 18, 19);

J. MATSUIKE (11) und E. MURAKAMI (12) haben spezielle Untersuchungen über Schwefelkohlenstoff durchgeführt, aber keine Anomalie gefunden.

Zur endgültigen Prüfung des Vorhandenseins des vermuteten Umwandlungspunktes habe ich die spezifische Wärme des Schwefelkohlenstoffs bei 152 verschiedenen Temperaturen im flüssigen Zustand von -101°C an bis 20°C gemessen.

Einzelne Werte der spezifischen Wärme des Schwefelkohlenstoffs sind bereits von BATTELLI (1), DRUCKER und WEISSBACH (2), FORCH (3), HIRN (4), KOREF (5), RÉGNAULT (13), SUTHERLAND (14) und THIBAUT (15) bestimmt worden, jedoch stimmen die Ergebnisse dieser Messungen gar nicht überein; systematische Untersuchungen über den erwähnten Gegenstand gab es bisher nicht.

Der chemisch reine Schwefelkohlenstoff wurde vor allem zur Entfernung kleiner Mengen gelösten Schwefels mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber 65 Stunden lang geschüttelt und stand dauernd im Dunkeln über Quecksilber; danach wurde er durch mehrmaliges Filtrieren vom Quecksilber getrennt, mit gleichem Volumen reinsten Olivenöls gemischt und auf einem Luftbad bei mässiger Temperatur abdestilliert. Die mittlere Fraktion des Schwefelkohlenstoffs wurde mit besonders ausgeglühtem Chlorcalcium einige Stunden lang geschüttelt, durch mehrmaliges Filtrieren von diesem getrennt und nochmals auf einem Luftbad destilliert; zu den Messungen wurde die mittlere Fraktion verwendet.

Die Methoden der Messungen und die von mir benutzten Apparaturen sind schon früher beschrieben wurden (10).

Bei den Messungen wurde als Thermostatenflüssigkeit Petroläther und Äthylalkohol verwendet, dieselben wurden durch Hineinwerfen von fester Kohlensäure auf -75° abgekühlt.

Bei Messungen zwischen -70° und -120° wurde flüssige Luft tropfenweise in das flüssige Bad gespritzt und auf diese Weise konnte man sehr leicht die gewünschte Konstanz der Temperatur erzielen.

Einen lebhaften Temperatenausgleich im Bade besorgte ein lotrecht hinauf und hinab bewegter Rührer, welcher durch einen Elektromotor getrieben war.

Es wurden zwei verschiedene Portionen des Schwefelkohlenstoffs untersucht und mit jeder Portion einige Reihen von Messungen durchgeführt; in jeder Messreihe folgten die einzelnen Beobachtungen für je um ungefähr 1° verschiedene Temperaturen.

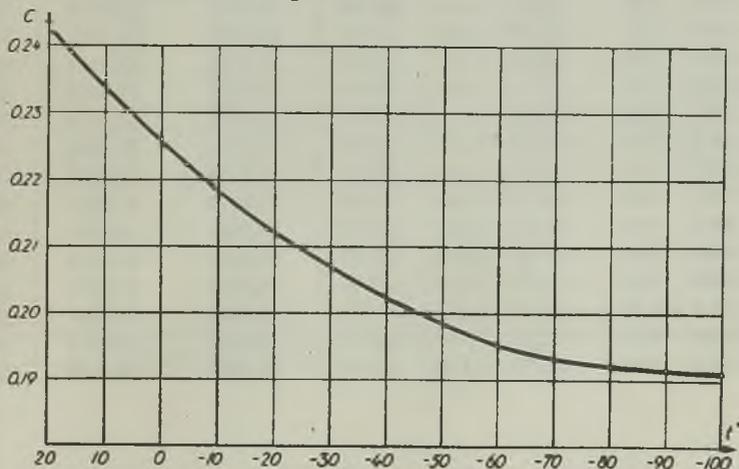


FIG. 1

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen I und II angegeben und zum Teil in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle I

Heizstrom J in Milliamp.	Heizzeit in Sekunden	Heizspan- nung in Volt	Mittlere Temperatur $t^{\circ}C$	Temperatur- differenz $\Delta t^{\circ}C$	Korrigierte Energie- zufuhr in Cal.	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters in Cal./ $^{\circ}C$	Wärme- kapazität des Systems in Cal./ $^{\circ}C$	Spezifische Wärme in Cal./ $^{\circ}C \cdot g$
43,7	150,5	3,95	19,446	0,132	4,5903	13,8140	34,7803	0,2434
43,9	120,0	3,95	18,633	0,106	3,6769	13,7992	34,6997	0,2426
43,9	120,0	3,99	17,960	0,104	3,6115	13,7903	34,6374	0,2420
91,0	60,2	8,28	17,658	0,232	8,0158	13,7858	34,6088	0,2417
43,2	120,1	3,88	16,589	0,103	3,5577	13,7739	34,5125	0,2407
43,2	120,1	3,89	15,894	0,104	3,5671	13,7680	34,4515	0,2401
43,8	120,0	3,93	13,883	0,107	3,6513	13,7413	34,2688	0,2383
43,2	120,2	3,90	12,793	0,105	3,5801	13,7265	34,1704	0,2373
43,8	150,0	3,93	11,852	0,134	4,5649	13,7161	34,0885	0,2365
43,2	120,1	3,88	10,789	0,105	3,5593	13,7072	34,0012	0,2356
43,2	120,0	3,90	9,909	0,105	3,5785	13,6968	33,9253	0,2348
43,2	120,0	3,89	8,990	0,105	3,5660	13,6834	33,8439	0,2340
43,3	181,0	3,90	8,747	0,120	4,0525	13,6819	33,8252	0,2338
43,4	120,1	3,90	8,167	0,106	3,5950	13,6760	33,7779	0,2333
91,6	60,0	8,30	7,521	0,239	8,0676	13,6671	33,7208	0,2328
43,5	120,0	3,92	6,412	0,108	3,6192	13,6552	33,6296	0,2318
43,9	120,0	3,99	6,060	0,111	3,7179	13,6523	33,6017	0,2316
42,3	120,0	3,82	5,898	0,102	3,4297	13,6344	33,5735	0,2314
43,7	120,2	3,93	5,422	0,109	3,6515	13,6433	33,5402	0,2309
43,5	150,0	3,90	4,412	0,134	4,5017	13,6300	33,4726	0,2303
43,0	120,0	3,88	3,984	0,106	3,5418	13,6255	33,4302	0,2299
43,2	120,0	3,88	3,518	0,107	3,5583	13,6211	33,3930	0,2295
43,4	120,0	3,90	2,279	0,108	3,5936	13,6063	33,2938	0,2285
43,5	120,0	3,92	1,959	0,109	3,6205	13,6003	33,2654	0,2283
43,2	120,0	3,88	1,320	0,107	3,5590	13,5929	33,2149	0,2278
43,5	120,0	3,90	-0,622	0,109	3,6024	13,5677	33,0605	0,2263
43,2	120,0	3,89	-2,451	0,108	3,5692	13,5454	32,9176	0,2249
43,0	120,0	3,86	-4,028	0,108	3,5257	13,5261	32,7975	0,2237
42,6	120,0	3,83	-5,106	0,106	3,4660	13,5128	32,7161	0,2229
43,5	120,0	3,90	-7,112	0,111	3,6006	13,4875	32,5668	0,2215
43,3	120,0	3,90	-9,424	0,111	3,5834	13,4608	32,4014	0,2198
43,5	120,0	3,90	-11,736	0,112	3,5993	13,4311	32,2356	0,2183
43,5	120,2	3,90	-15,139	0,113	3,6119	13,3955	32,0078	0,2160
43,2	120,0	3,88	-18,863	0,112	3,5706	13,3510	31,7617	0,2137
91,0	60,1	8,26	-23,271	0,255	8,0281	13,2991	31,4857	0,2111
43,6	150,0	3,89	-24,926	0,144	4,5108	13,2813	31,3878	0,2102
43,5	120,0	3,89	-25,794	0,115	3,6005	13,2709	31,3361	0,2097
43,6	121,5	3,90	-26,025	0,117	3,6634	13,2664	31,3204	0,2096
43,6	120,0	3,91	-29,931	0,117	3,6305	13,2219	31,0976	0,2075
43,6	120,0	3,92	-32,679	0,118	3,6386	13,1893	30,9460	0,2061

Tabelle Ia

Heizstrom J in Milliamp.	Heizzeit in Sekunden	Heizspan- nung in Volt	Mittlere Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur- differenz $\Delta^{\circ}C$	Korrigierte Energie- zufuhr in Cal.	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters im Cal./ $^{\circ}C$	Wärme- kapazität des Systems in Cal./ $^{\circ}C$	Spezifische Wärme in Cal./ $^{\circ}C.g$
91,5	60,0	8,30	-39,153	0,264	8,0882	13,1106	30,6089	0,2031
91,5	60,1	8,30	-40,484	0,265	8,1029	13,0898	30,5390	0,2025
43,5	120,0	3,90	-41,803	0,119	3,6143	13,0710	30,4693	0,2019
43,5	120,0	3,90	-44,288	0,119	3,6151	13,0438	30,3595	0,2010
43,6	120,0	3,92	-47,388	0,121	3,6428	13,0038	30,2186	0,1998
44,0	120,0	3,93	-48,764	0,122	3,6860	12,9845	30,1571	0,1993
43,5	120,0	3,90	-52,477	0,121	3,6174	12,9385	30,0025	0,1981
43,2	120,0	3,88	-53,062	0,119	3,5557	12,9236	29,9730	0,1979
91,2	60,0	8,26	-54,826	0,269	8,0326	12,9073	29,9093	0,1973
43,7	120,0	3,94	-56,279	0,122	3,6511	12,8865	29,8515	0,1969
43,9	120,0	3,93	-56,661	0,123	3,6744	12,8806	29,8361	0,1968
43,5	120,0	3,90	-60,885	0,122	3,6198	12,8227	29,6809	0,1957
43,6	120,1	3,89	-61,038	0,122	3,6090	12,8212	29,6768	0,1956
43,3	150,0	3,88	-62,507	0,151	4,4583	12,8020	29,6274	0,1953
43,6	120,1	3,90	-64,412	0,123	3,6321	12,7767	29,5651	0,1949
43,6	120,0	3,90	-65,266	0,123	3,6293	12,7634	29,5354	0,1947
43,6	120,0	3,90	-66,787	0,127	3,6297	12,7426	29,4879	0,1944
43,5	120,0	3,90	-69,225	0,123	3,6221	12,7025	29,4090	0,1939
43,8	120,0	3,90	-70,589	0,124	3,6475	12,6803	29,3661	0,1937
43,5	120,0	3,90	-71,011	0,123	3,6226	12,6729	29,3535	0,1936
91,8	60,3	8,23	-72,033	0,277	8,1074	12,6580	29,3249	0,1935
43,3	120,0	3,89	-74,223	0,122	3,5776	12,6254	29,2647	0,1931
91,2	60,1	8,30	-75,081	0,277	8,0845	12,6135	29,2433	0,1930
43,6	180,0	3,89	-75,846	0,186	5,4346	12,6001	29,2222	0,1929
43,8	120,1	3,90	-77,275	0,125	3,6524	12,5823	29,1906	0,1928
91,0	60,1	8,30	-78,129	0,277	8,0821	12,5675	29,1680	0,1927
43,8	121,3	3,90	-79,302	0,127	3,6895	12,5467	29,1378	0,1926
91,3	60,1	8,30	-80,462	0,279	8,1102	12,5274	29,1099	0,1925
92,6	60,0	8,40	-82,569	0,286	8,3123	12,4948	29,0643	0,1923
91,8	60,2	8,30	-85,929	0,282	8,1717	12,4384	28,9941	0,1922
91,5	60,1	8,30	-88,673	0,281	8,1332	12,3954	28,9459	0,1921
90,3	60,1	8,22	-90,684	0,274	7,9311	12,3627	28,9107	0,1921
90,3	60,0	8,20	-92,418	0,274	7,9189	12,3330	28,86981	0,1919
90,5	60,2	8,20	-95,002	0,276	7,9646	12,2930	28,81510	0,1918
90,0	90,0	8,18	-97,481	0,411	11,8148	12,2544	28,75756	0,1916
90,0	90,0	8,18	-99,423	0,411	11,8166	12,2262	28,72333	0,1915

Anmerkung. Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 Ohm; das Kalorimeter enthielt 86,156 g Schwefelkohlenstoff.

Tabelle II

Heizstrom J in Milliamp.	Heizzeit in Sekunden	Heizspan- nung in Volt	Mittlere Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur- differenz $\Delta^{\circ}C$	Korrigierte Energie- zufuhr in Cal.	Wärme- kapazität des leeren Kalometers in Cal./ $^{\circ}C$	Wärme- kapazität des Systems in Cal./ $^{\circ}C$	Spezifische Wärme in Cal./ $^{\circ}C.g$
91,0	60,1	8,28	19,097	0,230	8,0017	13,8051	34,7486	0,2430
43,7	120,0	3,94	18,003	0,105	3,6511	13,7917	34,6441	0,2420
43,5	120,0	3,92	17,690	0,104	3,6161	13,7858	34,6106	0,2417
43,5	120,0	3,92	17,543	0,105	3,6161	13,7858	34,5994	0,2416
44,2	120,0	3,99	16,224	0,108	3,7403	13,7710	34,4803	0,2404
43,8	120,0	3,93	15,475	0,106	3,6509	13,7606	34,4122	0,2397
43,8	120,0	3,93	13,740	0,107	3,6515	13,7413	34,2576	0,2381
91,0	60,0	8,27	12,134	0,234	7,9830	13,7205	34,1145	0,2367
43,5	120,0	3,91	11,115	0,105	3,6087	13,7101	34,0292	0,2358
91,0	60,3	8,28	10,402	0,237	8,0337	13,6997	33,9645	0,2352
43,8	120,0	3,93	9,312	0,108	3,6526	13,6894	33,8731	0,2343
91,0	60,1	8,30	8,817	0,239	8,0806	13,6819	33,8304	0,2339
43,8	120,0	3,93	8,674	0,108	3,6529	13,6819	33,8088	0,2336
43,5	120,0	3,91	7,722	0,107	3,6096	13,6707	33,7392	0,2329
91,0	90,0	8,26	7,245	0,355	11,9644	13,6656	33,7003	0,2325
91,6	60,0	8,30	6,296	0,240	8,0684	13,6537	33,6212	0,2318
43,3	120,0	3,89	5,948	0,106	3,5751	13,6508	33,5933	0,2315
43,9	120,0	3,90	5,606	0,108	3,6341	13,6463	33,5639	0,2312
91,0	60,1	8,28	4,630	0,239	8,0106	13,6344	33,4839	0,2304
43,4	120,0	3,92	4,324	0,108	3,6115	13,6285	33,4564	0,2301
43,5	120,0	3,92	3,896	0,108	3,6199	13,6241	33,4218	0,2298
43,4	120,1	3,89	2,543	0,108	3,5843	13,6077	33,3125	0,2287
43,2	120,0	3,88	2,176	0,107	3,5587	13,6048	33,2845	0,2284
43,0	120,0	3,88	1,580	0,107	3,5424	13,5944	33,2336	0,2280
91,4	60,0	8,20	0,293	0,240	7,9577	13,5781	33,1303	0,2269
43,6	120,1	3,90	-1,698	0,110	3,6142	13,5543	32,9756	0,2254
91,0	60,0	8,26	-3,509	0,243	7,9831	13,5327	32,8370	0,2241
43,7	120,1	3,92	-4,902	0,111	3,6421	13,5157	32,7320	0,2230
43,2	120,0	3,89	-6,140	0,109	3,5702	13,5009	32,6396	0,2221
43,2	120,0	3,89	-7,924	0,110	3,5708	13,4786	32,5088	0,2209
43,5	120,0	3,90	-10,955	0,112	3,6143	13,4415	32,2882	0,2188
91,0	60,1	8,25	-14,626	0,250	7,9936	13,4000	32,0398	0,2164
43,5	120,0	3,91	-16,590	0,113	3,6165	13,3762	31,9084	0,2151
91,0	60,1	8,26	-20,905	0,250	8,0073	13,3258	32,0061	0,2168
43,5	120,0	3,90	-24,307	0,115	3,5987	13,2887	31,4245	0,2105
43,4	120,0	3,90	-25,622	0,115	3,6115	13,2738	31,3468	0,2098
91,6	60,2	8,30	-25,881	0,256	8,0158	13,2699	31,3283	0,2096
43,6	120,0	3,90	-28,413	0,116	3,6188	13,2382	31,1811	0,2083
91,6	90,1	8,30	-30,654	0,391	12,1510	13,2130	31,0568	0,2071
43,5	120,0	3,90	-35,625	0,117	3,6126	13,1536	30,7889	0,2047
42,5	120,0	3,80	-40,016	0,113	3,4411	13,1002	30,5658	0,2027

Tabelle IIa

Heizstrom J in Milliamp.	Heizzeit in Sekunden	Heizspan- nung in Volt	Mittlere Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur- differenz Δ°	Korrigierte Energie- zufuhr in $Cal.$	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters in $Cal.^{\circ}C$	Wärme- kapazität des Systems in $Cal.^{\circ}C$	Spezifische Wärme in $Cal.^{\circ}C.g$
117,0	30,5	10,70	-41,718	0,214	6,7248	13,0765	31,4809	0,2020
43,5	120,0	3,90	-42,734	0,119	3,6146	13,0646	30,4337	0,2016
43,5	120,0	3,90	-44,931	0,119	3,6153	13,0409	30,3350	0,2007
43,5	120,0	3,90	-47,618	0,120	3,6151	13,0008	30,2087	0,1997
43,7	120,0	3,89	-51,287	0,121	3,6244	12,9548	30,0533	0,1985
43,5	120,0	3,90	-52,485	0,121	3,6173	12,9370	30,0019	0,1981
43,9	120,0	3,92	-53,326	0,123	3,6696	12,9251	29,9668	0,1978
91,2	60,0	8,26	-56,144	0,269	8,0335	12,8895	29,8579	0,1970
43,9	120,0	3,92	-56,462	0,122	3,6696	12,8821	29,8428	0,1969
43,8	120,0	3,93	-59,819	0,123	3,6515	12,8361	29,7184	0,1960
43,9	120,0	3,92	-60,996	0,224	3,6718	12,8212	29,6777	0,1957
43,5	120,0	3,90	-61,671	0,122	3,6200	12,8138	29,6556	0,1955
43,6	120,0	3,89	-63,543	0,122	3,6226	12,7886	29,5933	0,1951
92,0	60,0	3,16	-64,919	0,275	8,0115	12,7693	29,5482	0,1948
43,4	120,2	3,85	-66,628	0,121	3,5695	12,7441	29,4928	0,1944
43,6	181,3	3,90	-68,626	0,186	5,4847	12,7129	29,4280	0,1940
43,6	150,0	3,92	-69,669	0,155	4,5615	12,6966	29,3962	0,1938
43,5	120,0	3,90	-70,781	0,127	3,6225	12,6758	29,3591	0,1936
43,6	120,0	3,90	-71,025	0,124	3,6310	12,6743	29,3580	0,1936
91,1	60,1	8,30	-73,812	0,276	8,0882	12,6313	29,2835	0,1933
91,0	61,0	8,28	-74,397	0,276	8,0599	12,6224	29,2600	0,1931
43,3	120,0	3,89	-75,469	0,122	3,5766	12,6061	29,2325	0,1930
43,3	120,0	3,88	-76,719	0,123	3,5891	12,5853	29,1868	0,1928
91,3	60,1	8,30	-77,803	0,278	8,1085	12,5705	29,1736	0,1927
43,3	120,0	3,88	-78,537	0,123	3,5895	12,5586	29,1557	0,1926
91,3	60,0	8,30	-79,563	0,278	8,0872	12,5423	29,1316	0,1926
92,0	60,1	8,25	-81,398	0,280	8,1238	12,5111	29,0875	0,1924
91,8	60,8	8,33	-84,316	0,285	8,2819	12,4651	29,0260	0,1922
91,6	60,0	8,30	-86,783	0,280	8,1273	12,4265	28,9805	0,1921
91,8	60,8	8,33	-90,002	0,287	8,2856	12,3746	28,9252	0,1921
90,5	60,0	8,20	-91,093	0,275	7,9357	12,3568	28,9013	0,1920
90,6	90,0	8,20	-93,685	0,379	10,9191	12,3152	28,8451	0,1919
90,6	90,0	8,20	-96,871	0,414	11,9132	12,2633	28,7751	0,1917
90,5	120,0	8,20	-98,129	0,552	15,8801	12,2440	28,7429	0,1915
90,0	90,0	8,18	-100,628	0,412	11,8180	12,2010	28,6929	0,1914

Anmerkung. Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 Ω ; das Kalorimeter enthielt 86,154 g Schwefelkohlenstoff.

Die spezifische Wärme des Schwefelkohlenstoffs nimmt von $+20^{\circ}\text{C}$ ab bis zu ungefähr -60°C sehr schnell ab, dann ist der Abfall bedeutend langsamer und schliesslich nimmt die spezifische Wärme einen beinahe konstanten Wert an.

Die Ergebnisse der Messungen können durch die Formel:

$$C = 0,22674 + 0,0007731 t + 0,0,431 t^2$$

dargestellt werden. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den auf Grund dieser Formel berechneten Werten ist vollkommen.

Um das Verhalten der spezifischen Wärme noch rein qualitativ zu untersuchen wurden auch einigemal die Erwärmungs- und die Abkühlungskurve für Schwefelkohlenstoff aufgenommen; die genannten Kurven enthalten keine Anomalie.

Besonders zahlreiche Punkte wurden in der Gegend um -90°C bestimmt, da dort der Verlauf der spezifischen Wärme von grösstem Interesse ist. Die Messungen wurden bei Temperaturen ausgeführt, bei welchen der Schwefelkohlenstoff noch vollkommen flüssig war.

Auf Grund dieser Messungen kommt man zum Schluss, dass kein Umwandlungspunkt im Schwefelkohlenstoff bei -90° existiert.

Bei ungefähr -85° trübt sich der Schwefelkohlenstoff unter Ausscheidung einer geringer Menge von Schwefel; je tiefer die Temperatur fällt, desto trüber wird die Flüssigkeit. Diese Erscheinung kann man sehr leicht mit blossem Auge beobachten, sie hat aber mit einem Umwandlungspunkte zweier Flüssigkeitszustände selbstverständlich nichts zu tun.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. W. H. KEESOM herzlich zu danken sowohl für Diskussionen über spezifische Wärme der Flüssigkeiten, wie auch für alles, was ich während meines zweijährigen Aufenthalts im Kriogenischen Laboratorium des Universitäts zu Leiden gelernt habe.

Herrn Assistent Ing. H. SOCHACKI danke ich für seine unermüdliche und verständnisvolle technische Hilfe während dieser langandauernden Messungen.

Streszczenie

Przed kilku lat prof. M. WOLFKE wraz ze mną stwierdził na podstawie badania krzywych ogrzewania i ochładzania dwusiarczku węgla istnienie w okolicy -90°C punktu przemiany jednej modyfikacji ciekłej tego ciała w drugą, również ciekłą (16, 17, 18, 19). Wobec tego, że MURAKAMI (12) wyznaczając krzywą ogrzewania dwusiarczku węgla, nie potwierdził rezultatów naszych prac, postanowiłem zbadać ponownie przebieg ciepła właściwego omawianej cieczy w zależności od temperatury. Szczegółowy

opis opartej na wzorach lejdejskich aparatury oraz metody pomiaru zamieszczony został w innej pracy (10). Pomiarzy nad dwiema różnymi porcjami specjalnie oczyszczonego dwusiarczku węgla powtarzane były kilkakrotnie, wyniki pomiarów były zawsze powtarzalne. Szczególną uwagę zwróciłem na okolice punktu -90°C .

Z pomiarów moich wynika, że przebieg ciepła właściwego dwusiarczku węgla w zależności od temperatury można ująć we wzór:

$$C = 0,22674 + 0,0007731 t + 0,0,431 t^2.$$

Okazało się, że przebieg ciepła właściwego dwusiarczku węgla nie wykazuje żadnej anomalii, która by świadczyła o istnieniu dwóch różnych stanów ciekłych.

Z powodów od siebie niezależnych nie mogłem przeprowadzić zamierzonych badań nad ciepłem właściwym stałej fazy dwusiarczku węgla.

Literaturverzeichnis

1. BATTELLI, A.: *Rend. Lincei* **16**, 243 (1907).
2. DRUCKER, C. und WEISSBACH, H.: *ZS. für phys. Chem.* **117**, 223 (1925).
3. FORCH, C.: *Ann. de Phys.* **12**, 202 (1903).
4. HIRN, A.: *Ann. chim. phys.* **10**, 32 (1867).
5. KOREF, F.: *Ann. der Phys.* **36**, 49 (1911).
6. MAZUR, J.: *Nature* **128**, 673 (1931).
7. " " *Nature* **128**, 761 (1931).
8. " " *Acta Phys. Polon.* **1**, 47 (1932).
9. " " *Acta Phys. Polon.* **1**, 53 (1932).
10. " " *Acta Phys. Polon.* **7**, 290 (1939).
11. MATSUIKE, J.: *Proc. Imp. Acad. Japan* **5**, 29, (1929).
12. MURAKAMI, E.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **7**, 216 (1932).
13. REGNAULT, V.: *Mem. de l'Acad.* **26**, 262 (1862).
14. SUTHERLAND, W.: *Phil. Mag.* **26**, 298 (1888).
15. THIBAUT, R.: *Ann. de Phys.* **35**, 347 (1911).
16. WOLFKE, M. and MAZUR, J.: *Nature* **127**, 926 (1931).
17. " " " " " *Nature* **128**, 871 (1931).
18. " " " " " *ZS. für Phys.* **74**, 110 (1932).
19. " " " " " *Acta Phys. Polon.* **1**, 63 (1932).

The Diffraction of Electrons on Oxidised Surfaces of Copper-Magnesium Alloys

Dyfrakcja elektronów na utlenionych powierzchniach stopów miedzi z magnezem

By S. DOBIŃSKI and J. GRYCZA, Poznań, Institute of Experimental Physics of the Poznań University

(Received 30-th May 1939)

The diffraction of electrons was applied for investigating the surface structure of copper-magnesium alloys oxidised at various pressures and temperature. In some cases pure MgO has been found on the surface, even in the case of an alloy containing so little as 0.3% Mg . The conditions at which Cu_2O , MgO , a mixture or a solid solution of both appear on the surface have been recorded. The accumulation of magnesium on the surface of $Cu-Mg$ alloys is interpreted as adsorption caused by difference of free surface energies of the constituents.

The discovery of electron beam diffraction has not only furnished the direct evidence of wave properties of matter but has provided at the same time one of the most powerful tools for investigating the structure of surface layers of solids. The achievements and possibilities of electron-diffraction technique resemble in many respects the successes of X -ray methods in revealing the structure of matter in bulk, nevertheless the fields of application of both are distinctly divided. Whilst X -rays penetrate so deeply that any peculiarities in the structure of surface layers are usually missed, their effect being swamped in that of the much greater mass of underlying material, electrons are so intensively scattered by the atoms of the crystal lattice and, as the result, their penetrating power is so small that it is only the structure of surface layers, extending no more than a few tenths of Ångström in depth, on which electron diffraction pattern depends. In this way the arrangement of atoms in a few atomic layers adjacent to the surface has been made accessible to a direct

investigation. The importance of this fact for the study of any of the surface phenomena needs scarcely emphasising.

None perhaps of the manifold possible applications of electron diffraction has aroused a more lively interest than the investigations on the structure of oxide films on metals. As is well known the structure of a thin oxide film, which is formed immediately after exposing a metallic surface to air, plays a much more important rôle as a factor governing the rate of further oxidation than the chemical activity of the metal. If the oxide film is of a compact structure, as it is for instance the case with aluminium oxide, it stifles the reaction in a very short time and this confers on aluminium, as well as on many aluminium alloys, an outstanding resistance against corrosion in spite of its great chemical activity. Most of the modern stainless alloys owe their properties to such protective oxide films.

Electron diffraction investigations have furnished valuable data as to the structure types of oxide films formed on metals in various circumstances, rendering possible a much clearer insight into the mechanism of the phenomenon. In most cases pure metals were examined. As far as we are aware there appeared only a few papers of PRESTON and BIRCUMSHAW (10), IITAKA and MIYAKE (6, 7, 8, 9), DOBIŃSKI (1, 2) and of DOBIŃSKI and JAGIELSKI (4) pertaining to the examination with aid of electron diffraction of oxide films formed on alloys.

The case of alloys is obviously a more complicated one but at the same time it deserves special attention not only from the practical point of view, as metals are used in practice almost exclusively in the form of alloys, but also from that of a physicist. The most important feature which renders investigations on alloys particularly attractive is their selective oxidation. The film formed on oxidising the surface of an alloy consists usually of a mixture of oxides of the alloying metals. Their relative amounts in the surface layer differ, however, as a rule, widely from the average concentration of the constituents in bulk of the alloy. In some cases only one of the constituents is represented in the superficial oxide film. On brass for instance the oxide film formed at a high temperature consists almost entirely of zinc oxide.

A few similar cases have been known for some time. They were attributed either to a difference of chemical activity of the constituents or to a difference of their vapour pressures at high temperatures. Electron diffraction investigations have greatly increased the number of known examples and one of the present authors was able to show that in many cases the two above mentioned factors are insufficient to account for the excess of one of the alloying elements in surface layers (1, 2). Attention was drawn to the important rôle of free surface energy of the constituents, and the phenomenon was interpreted as a close analogon of

adsorption of the constituent with the smallest value of the surface tension on the surface of a liquid solution. Although no method of direct measuring the surface tension of solids is available, estimations based on comparison with the data for the liquid state of corresponding metals are in a very good agreement with the known examples of selective oxidation.

The Aim of the Investigation

The reasons for choosing copper-magnesium alloys as the object of investigation were in short as follows.

Copper possesses in the liquid state the highest value of surface tension among those metals which were until now investigated; if the same holds for the solid state it should be expected that in all binary copper alloys copper should be displaced from the surface by the other metal alloyed with it. As a matter of fact only *Zn*-, *Be*-, *Ca*-, *Al*- oxides and no copper oxide have been found on examining with aid of electron diffraction the oxidised surfaces of *Cu-Zn*, *Cu-Be*, *Cu-Ca* and *Cu-Al* alloys. On the other hand on the surface of a *Cu-Mg* alloy containing so much as 7% of magnesium only copper oxide has been found by MIYAKE (8).

Surface tension of magnesium in the liquid state has not been measured, so a supposition might have been possible that it is higher than that of copper. An indirect comparison, however, seems to contradict this conjecture.

The results of above mentioned examination of oxidised *Cu-Al* alloys point to the fact that the surface tension of *Al*, which has not been measured in the liquid state until now either, is lower than the value for copper ($T_{Al} < T_{Cu}$). Experiments in this laboratory have shown that so small an admixture as 0,3% of *Mg* in *Al* is sufficient to produce, by oxidation at a temperature near the melting point, pure *MgO* on the surface (5). It should be supposed, therefore, that the surface tension of *Mg* is lower than that of *Al* ($T_{Mg} < T_{Al}$). Both inequalities lead to the result $T_{Mg} < T_{Cu}$, that is, the surface tension of magnesium should be expected to be lower than the surface tension of copper. Accordingly, if the hypothesis connecting selective oxidation with differences of free surface energy is sound, in copper-magnesium alloys magnesium should display a tendency of accumulating on the surface. As mentioned, no such tendency has been observed in MIYAKE's experiments.

It should be pointed out, however, that, in the state of equilibrium only, the constituent with the smallest value of the surface tension might be expected to have displaced all the others from the surface. It depends on the rate of diffusion of the constituent in question how soon this state is reached. As soon as a chemical reaction, *e. g.* oxidation, is taking place

on the surface the alloy-oxide boundary is shifted deeper and deeper before a composition corresponding to the state of equilibrium in surface layers of the alloy has been established. It is clear that the slower the rate of oxidation and the faster the diffusion, the less the state of the surface will depart from that of an equilibrium. The rise of the temperature enhances both diffusion and oxidation, the latter nevertheless can be retarded by reducing the pressure of oxygen above the surface of the alloy. This method has been chosen for copper-magnesium alloys to find out whether the selectivity of oxidation of their surface, which might be expected for reasons given above, could not be provoked by performing the experiments in circumstances as near to the state of equilibrium as possible.

Experimental Procedure

Copper-magnesium alloys were prepared by melting pure metals „*Cuprum metallicum p. anal.*” and „*Magnesium met. in. cub.*”, supplied by Messrs. SCHERING-KAHLBAUM A. G., in Al_2O_3 crucibles (Degussa-Sinter-tonerde). The investigations were performed on four alloys containing 4,9%, 0,8%, 0,6%, and 0,3% of magnesium respectively.*

The specimens were ground flat with a smooth file and abraded afterwards on HUBERT's emery papers finishing with No. 0000. Emery papers were wetted with alcohol. After abrading the specimens were carefully rinsed with alcohol and dried. Oxidation was performed in an electric furnace with automatic temperature regulation. The specimens were placed in an Al_2O_3 tube connected with an one-stage rotary vacuum pump. A reducing valve enabled any pressure between 760 and 0,01 mm Hg to be maintained. The pressures were measured with a MCLEOD gauge.

In most cases the specimens were kept in the furnace for 1 hour. They were cooled afterwards at the same pressure at which they were oxidised and their surface structure was immediately examined with an electron-diffraction apparatus.

The electron-diffraction camera was of the same type as described in detail by one of the present authors elsewhere (3). It was operated at 30000 V.

Discussion of the Results

On the whole about 200 electron-diffraction patterns of surfaces oxidised at various pressures and temperatures were recorded. In order to make a concise survey of so great an experimental material possible, the

* The composition of the alloys was checked by chemical analysis performed in the Institute of Physical Chemistry of the Poznań University by the kind permission of professor A. GAŁECKI, to whom as well as to Dr F. KROCHMAL we are greatly indebted.

most characteristic types of diffraction patterns obtained, as well as the corresponding structures, will be discussed first. The circumstances in which these types appear will be given further down in form of tables.

The first two of the diffraction patterns, reproduced in figs. 1. and 2., are the typical Cu_2O and MgO patterns, identical with corresponding X -ray patterns. Both Mg and O atoms in MgO as well as Cu atoms in Cu_2O are situated on a face-centred cubic lattice, O atoms in Cu_2O form a body-centred cubic pattern. The edges of the unit cells are $4,26 \text{ \AA}$ in Cu_2O and $4,20 \text{ \AA}$ in MgO .

The „B”, „C” and „D” Types of Pattern

Diffraction patterns denoted as „B”, „C”, and „D” types (figs. 3., 4., 5.) represent a superposition of Cu_2O and MgO patterns, corresponding to a mixture of Cu_2O and MgO crystals on the surface. On account of the small difference in size of the unit cells, corresponding Cu_2O and MgO rings are not resolved. Nevertheless, widely differing scattering power of Mg and Cu atoms for electrons results in great differences of relative intensities of various rings in Cu_2O and MgO patterns. Table I gives the calculated values of the relative intensities of the rings in each pattern.

Table I

Indices	Relative intensities	
	Cu_2O	MgO
100	0,13	—
111	1,00*	0,02
200	0,63	1,00*
211	0,10	—
220	0,54	0,98
311	0,68	0,03
222	0,24	0,42
321	0,07	—
400	0,10	0,19
331	0,32	0,01
420	0,29	0,55
422	0,26	0,43

* The intensities of the (111) ring in Cu_2O pattern and of the (200) ring in the case of MgO have been arbitrarily chosen as units. The data given in the table cannot be used, therefore, for comparing the intensity of any Cu_2O ring with a ring from MgO pattern.

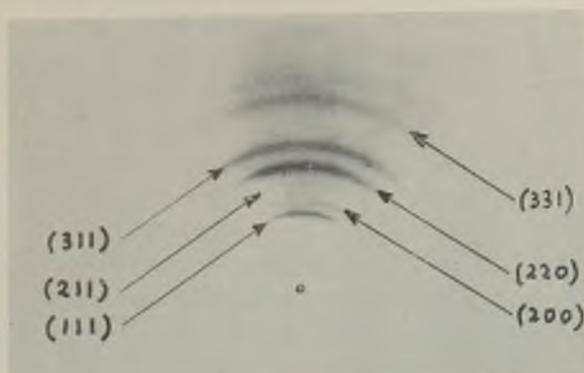


FIG. 1. Cu_2O

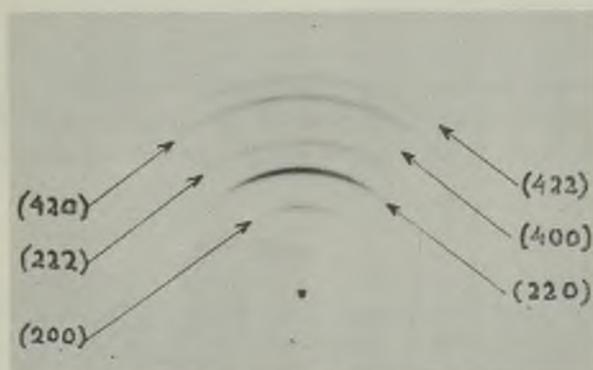


FIG. 2. MgO

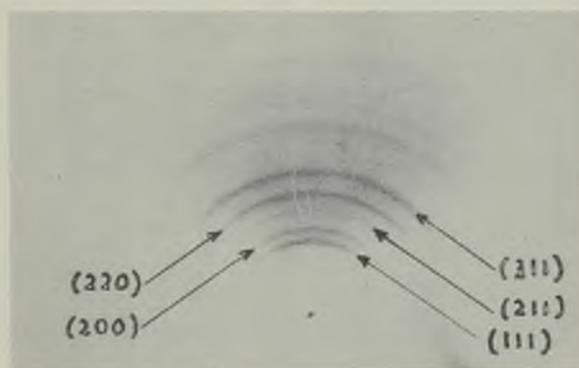


FIG. 3. "B" Type

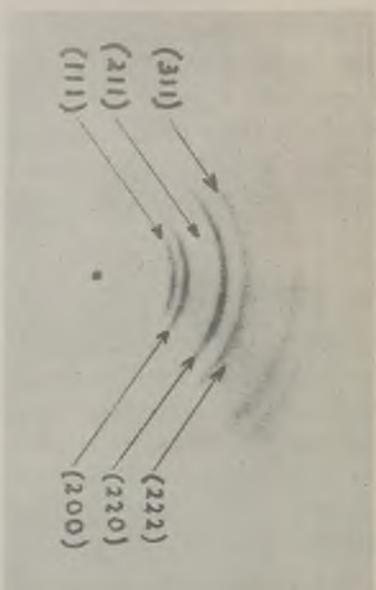


FIG. 4. $4C'$ Type

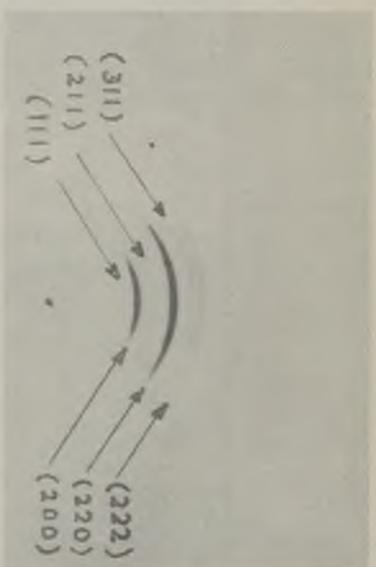


FIG. 5. $5D'$ Type



FIG. 6. $6M'$ Type

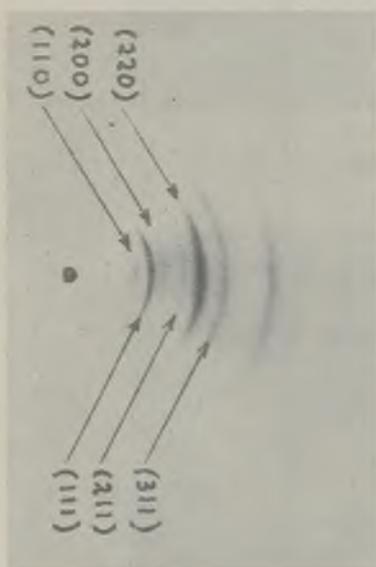


FIG. 7. $7A'$ Type

It can be seen from table I as well as from figs. 1. and 2. that the most intensive rings in the Cu_2O diffraction pattern are (111), (200), (220) and (311); the first and the last of those are practically invisible in the MgO pattern, where the (200), (220), (222), (420) and (422) are the strongest.

Having this distribution of intensity in diffraction patterns under discussion in mind, it is easy to show that on surfaces giving the „B” type of diffraction pattern the amount of MgO is smaller than on „C” types of surfaces and this in turn is smaller than on a „D” surface.

Actually the admixture of MgO is manifested in the „B” pattern by a slight only rise of intensity of the (200) ring in comparison with the pure Cu_2O pattern. Nevertheless, the (200) ring is here still slightly weaker than the (111). In the „C” type the intensity of both is equal and the (222) ring, characteristic for the MgO pattern, is already visible. In the „D” type the dominant rings of the MgO pattern are the most intensive; for instance the (222) ring is here more intensive than the (311), while in „B” and „C” types the reverse is the case. The fact that the (222) ring in „D” is continuous while the (311) consists of separate points clearly shows that they are produced by different crystals. Evidently Cu_2O crystals on the surface have grown much larger than those of MgO .

„M” Type

While all three „B”, „C” and „D” types could be interpreted as a result of superposition of Cu_2O and MgO patterns and a conclusion could be drawn that they correspond to the structure of surfaces on which Cu_2O and MgO crystals appear side by side, independently from each other, the origin of the pattern denoted as the „M” type (fig. 6.) cannot be explained in this way. Its most striking feature is a strong ring approximatively in the place where the (400) ring of Cu_2O or MgO might have been expected. In Cu_2O pattern, however, the (400) ring is almost invisible, in MgO very faint too. No superposition of Cu_2O and MgO patterns can produce a strong ring in this place. The diffraction by a mixture of Cu_2O and MgO crystals cannot therefore produce this type of pattern. Crystals of another structure, probably a solid solution of Cu_2O and MgO , must be looked for as its source. We were not successful in reproducing a structure to which the „M” pattern might have been attributed, but the circumstances in which it appeared on the surface were in favour of producing a solid solution. As a matter of fact „M” pattern was obtained only by very slow oxidation at a high temperature (tables V and VI).

„A” Type

The „A” type of diffraction pattern (fig. 7) was obtained not only with *Cu-Mg* alloys but also with pure copper when heated in air for a very short time or oxidised under reduced pressure. It resembles very closely the *Cu₂O* pattern but the intensities of the rings are a little different. The (110) ring very faint in the *Cu₂O* pattern is here prominent. The (211) ring appears also much more intensive here than in the case of *Cu₂O*. The (200) ring on the other hand is much weaker in the „A” type.

The circumstances in which this type of pattern used to appear rendered probable a supposition attributing it to a state of incomplete oxidation of copper. On account of the identical size of the rings in both patterns, in reconstructing the crystal lattice of the „A” type the same unit cell as in *Cu₂O* had to be retained—but more places in it had to be reserved for *Cu* and less for *O* atoms than in *Cu₂O* unit of pattern. The simplest working hypothesis was to substitute some of the individuals of the body-centred oxygen lattice in *Cu₂O* by *Cu* atoms, like as in a solid solution of *Cu* in *Cu₂O*. In order to find out in which direction the intensity of different rings of the diffraction pattern will be changed by a partial substitution of *O* by *Cu* atoms in the crystal lattice in question a calculation has been performed of intensities for a fictitious lattice, resulting from the substitution of all *O* atoms in the *Cu₂O* lattice by *Cu* atoms. The results are given in table II.

Table II

Indices	Relative intensities		Change caused by the substitution
	<i>Cu₂O</i>	Fictitious lattice	
110	0,13	0,54	stronger
111	1,00*	1,00*	—
200	0,63	0,16	weaker
211	0,10	0,40	stronger
220	0,54	1,25	„
311	0,68	0,69	—
222	0,24	0,21	—

Obviously the fictitious crystal lattice under discussion is impossible to be realized, as the *Cu* atoms which are its only constituents would at

* Arbitrarily chosen

once arrange themselves in the normal face-centred *Cu* lattice with different size of the elementary cell. Nevertheless this fictitious lattice is useful for finding in which direction the intensity of different rings would be changed by substitution of some *O* atoms, which is possible in practice. As a matter of fact the predicted changes are in agreement with those actually observed. The hypothesis attributing the „*A*” type of pattern to a solid solution of *Cu* in *Cu₂O* finds its confirmation in this way.

After the detailed discussion of the various types of structure which appeared during the investigation the results obtained will be presented in tables given below. The tables of structure types observed in various conditions are arranged according to air pressure at which oxidation was performed.

At the atmospheric pressure for all investigated alloys the same results as for pure copper were obtained, in accordance with MIYAKE's results. At the pressure of 30 mm Hg at 800°C a „*D*” structure has been recorded on the 4,9% alloy, giving evidence that a far advanced accumulation of magnesium on the surface has already taken place in these circumstances.

Table III

Air pressure 30 mm Hg
Time of oxidation 10 minutes *

Temperature °/o of <i>Mg</i> in the alloy	700°C and lower	800°C
4,9	<i>Cu₂O</i>	<i>D</i>
0,8	The same as in the case of pure copper	
0,6		
0,3		

At lower air pressures the accumulation of *MgO* on the surface becomes more pronounced even in less concentrated alloys and at lower temperatures.

* It was impossible to oxidise the alloys longer at this pressure because a thick oxide layer grew in a short time and the surface became uneven, which caused a complete blurring of diffraction patterns.

Table IV

Air pressure 3 mm Hg
Time of oxidation 1 hour

% of Mg in the alloy	Temperature				
	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
4,9	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>A</i> or <i>C</i>	<i>C</i> or <i>D</i>	<i>MgO</i>
0,8	<i>Cu₂O</i>	<i>Cu₂O</i>	<i>A</i> or <i>B</i>	<i>D</i>	<i>MgO</i>
0,6	<i>Cu₂O</i>	<i>Cu₂O</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i> or <i>D</i>
0,3	<i>Cu₂O</i>	<i>Cu₂O</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>D</i>

Table V

Air pressure 0,3 mm Hg
Time of oxidation 1 hour

% of Mg in the alloy	Temperature			
	200°C	300°C	400°C	500°C
4,9	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>MgO</i>
0,8	<i>Cu₂O</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>D</i>
0,6	<i>Cu₂O</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
0,3	<i>Cu₂O</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>D</i>

Table VI

Air pressure 0,03 mm Hg
Time of oxidation 1 hour

% of Mg in the alloy	Temperature			
	200°C	300°C	400°C	500°C
4,9	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>MgO</i>	<i>MgO</i>
0,8	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>D</i> or <i>MgO</i>	<i>MgO</i>
0,6	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>MgO</i>
0,3	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>MgO</i>

Conclusions

The data given above confirm the supposition based on considerations relating to free surface energy, that magnesium should display a tendency of displacing copper from the surface of *Cu-Mg* alloys. Actually it was possible to obtain a layer of pure *MgO* even on the surface of alloys containing so little as 0,3% of magnesium. The only indispensable condition is to perform the oxidation at a high temperature sufficiently slowly, in order that conditions as near as possible to the state of equilibrium on the surface could be reached. The lower the oxygen pressure during oxidation, the more and at the lower temperatures the selective character of oxidation comes into prominence. This is especially conspicuous in the case of the 4,9% alloy:

The composition of the surface oxidised at the atmospheric pressure is practically identical with that of pure copper. At the pressure of 30 *mm Hg* of air at 800°C a „D” type pattern giving evidence of preponderance of *MgO* has been obtained. At 3 *mm Hg* practically pure *MgO* appears at 600°C on the surface, at 0,3 *mm Hg* this happens already at 500°C and at 0,03 *mm Hg* the temperature of 400°C is sufficient.

It should be emphasised that temperature and air pressure during oxidation are not the only factors on which the composition of the surface layers depends. For instance, with the 4,9% alloy, oxidised at 3 *mm Hg* and 500°C (Table IV), „C” and „D” types have been found in turn by repeating the experiment several times. It was pointed out, however, that by the adopted assumptions composition of the surface layers should be *caeteris paribus* governed by the rate of diffusion of the constituents. The rate of diffusion is to a considerable degree dependent on grain size of the alloy and this in turn depends on previous heat treatment. In making any anticipations as to the composition of an oxide film formed on the surface of an alloy the thermal history of the specimen must be taken into account as one of the not less important factors, especially in the „critical” region where none of the alloying elements is expected to appear in an overwhelming excess.

In conclusion we wish to express our sincere thanks to Professor H. NIEWODNICZAŃSKI for continued encouragement and interest in this work.

Streszczenie

Zbadano przy pomocy dyfrakcji elektronów strukturę powierzchni stopów miedzi z magnezem, utlenianych w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Stwierdzono, że magnez okazuje tendencję do wypierania

miedzi z powierzchni. Źródło tego zjawiska leży w różnicy napięć powierzchniowych obydwu metali.

Stwierdzono, że zawartość MgO na powierzchni jest tym większa, im niższe było ciśnienie lub też im wyższa temperatura, w której przeprowadzano utlenienie. W określonych warunkach udało się uzyskać na powierzchni wyłącznie MgO , nawet w przypadku stopu zawierającego zaledwie 0,3% Mg . Ustalono również warunki, w których na powierzchni występują kryształy MgO i Cu_2O obok siebie, oraz, te w których występuje roztwór stały wymienionych składników.

References

1. DOBIŃSKI, S.: *Nature* **141**, 81 (1938).
2. DOBIŃSKI, S.: *Bull. Int. de l'Acad. Polon.* (A), 169 (1938).
3. DOBIŃSKI, S.: *Prace Mat.-Fiz.* **46**, 40 (1938).
4. DOBIŃSKI, S. and JAGIELSKI, A.: *Bull. Int. de l'Acad. Polon.* (A), 423 (1938).
5. DOBIŃSKI, S. and NIESŁUCHOWSKI, M., unpublished results.
6. IITAKA, I. and MIYAKE, S.: *Nature* **136**, 437 (1935).
7. IITAKA, I. and MIYAKE, S.: *Nature* **137**, 457 (1936).
8. MIYAKE, S.: *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **29**, 167 (1936).
9. MIYAKE, S.: *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **31**, 161 (1937).
10. PRESTON, G. D. and BIRCUMSHAW, L.: *Phil. Mag.* **20**, 706 (1935).

Recombinaison des ions dans la série des carbures d'hydrogène liquides en rapport avec le coefficient de leur viscosité

Rekombinacja jonów w grupie węglowodorów ciekłych w zależności od współczynnika lepkości

Par I. ADAMCZEWSKI, l'Institut de Physique Théorique de l'Université Joseph PIŁSUDSKI à Varsovie

(Manuscrit reçu le 12. Juin 1939)

On a mesuré les valeurs moyennes des coefficients de recombinaison d'ions formés par l'action des rayons X dans cinq hydrocarbures saturés du type C_nH_{2n+2} , notamment le pentane (C_5H_{12}), l'hexane (C_6H_{14}), l'heptane (C_7H_{16}), l'octane (C_8H_{18}) et le nonane (C_9H_{20}).

Ces corps à l'état très pur comptent parmi les meilleurs isolants liquides; après une distillation fractionnée répétée plusieurs fois leur conductibilité résiduelle était de l'ordre de $10^{-19} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Les coefficients de recombinaison des ions α sont compris entre les limites: 0,49 (pour le nonane) et 2,13 (pour le pentane).

L'analyse des variations du coefficient de recombinaison α en fonction du coefficient de viscosité η a permis d'établir la formule empirique suivante: $\alpha = B\eta^{-3/2}$; cette formule est du même type que celle qui exprime la mobilité des ions en fonction de la viscosité du milieu.

§ I. Introduction

Dans un travail précédent (1) j'ai étudié la mobilité des ions des diélectriques liquides en fonction de leur viscosité. Les mesures étaient effectuées pour la série des hydrocarbures saturés du type C_nH_{2n+2} , ionisés à l'aide de rayons X .

Les mobilités u des ions du liquide diélectrique, déterminées expérimentalement en fonction du coefficient de viscosité η , peuvent être exprimées par la relation empirique:

$$u = A\eta^{-3/2}, \quad (1)$$

A étant un coefficient numérique caractéristique pour l'espèce des ions considérés.

En vue de compléter les données expérimentales pour la même série d'hydrocarbures, j'ai effectué des mesures du coefficient de recombinaison des ions en fonction du coefficient de viscosité des hydrocarbures étudiés. La production des ions avait lieu dans des conditions expérimentales analogues à celles dans lesquelles on avait déterminé le coefficient u en fonction du coefficient de viscosité η (formule 1).

On peut s'attendre à ce que la mise en parallèle des deux séries de mesures: du coefficient de mobilité et du coefficient de recombinaison des ions, en fonction du coefficient de viscosité, pourra fournir des indications au sujet du mécanisme du mouvement des ions dans des liquides diélectriques. On sait que pour les gaz le rapport des coefficients de recombinaison et de mobilité des ions est constant (pour un gaz donné et à pression constante).

§ 2. Travaux parus jusqu'à présent sur la détermination du coefficient de recombinaison des ions dans des diélectriques liquides

Dans le cas le plus simple d'une disposition spatiale uniforme des deux genres d'ions à concentration égale le coefficient de recombinaison a été déterminé pour la première fois par J. J. THOMSON et E. RUTHERFORD (12). Ils ont établi dans le cas des gaz la loi bien connue de la recombinaison:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = q - \alpha'n^2 \\ \frac{dn}{dt} = \alpha'n^2, \text{ quand } q = 0. \end{array} \right\} \quad (2)$$

et

n est le nombre des ions positifs ou négatifs contenus dans 1 cm^3 , t le temps, α' le coefficient de recombinaison et q la quantité d'ions produite dans 1 cm^3 en unité de temps.

Une autre loi de la recombinaison a été obtenue théoriquement par SUTHERLAND (11):

$$\frac{dn}{dt} = -An^{-5/3}, \quad (3)$$

où A désigne un nouveau coefficient de recombinaison.

Les premiers essais expérimentaux d'évaluer le coefficient de recombinaison des ions dans des diélectriques liquides étaient basés sur la méthode consistant à étudier le courant d'ionisation en fonction de la différence de potentiel et à appliquer la théorie des ions gazeux.

Parmi les travaux plus détaillés entrepris dans cette direction il faut mentionner ceux de JAFFÉ (7) et de v. d. BIJL (2), qui se sont servis soit d'une méthode directe, soit de celle qui vient d'être décrite ci-dessus. Comme méthode directe ils employaient la méthode de RUTHERFORD, en y apportant différentes modifications.

Le principe de cette méthode est le suivant: on fait ioniser le liquide contenu entre les armatures d'un condensateur; ensuite, l'état stationnaire d'ionisation étant atteint, on élimine la source d'ionisation et après différents intervalles de temps t , pendant lesquels se produit la recombinaison, on applique aux armatures du condensateur une différence de potentiel électrique élevée, en chassant le reste des ions vers les armatures. En mesurant la charge des ions, arrivant à l'une des électrodes-armatures, en fonction du temps t , on obtient une courbe expérimentale qui correspond à l'intégrale de l'équation (2) multipliée par la charge d'un ion.

Comme source d'ionisation les auteurs employaient une préparation de radium de 20 mg. Les résultats de ces travaux sont en désaccord sur des questions essentielles. D'une part JAFFÉ est arrivé à la conclusion que dans le cas de l'hexane ni la loi de J. J. THOMSON (équation 2), ni la loi de SUTHERLAND (équation 3) n'est applicable et que ses expériences conduisent à la relation suivante:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha'' n^{1,84},$$

où

$$\alpha'' = 1,36 \varepsilon^{0,84}$$

(ε —charge d'électron). D'autre part v. d. BIJL, dont le travail a paru deux ans plus tard, a pu conclure que la loi de J. J. THOMSON est rigoureusement applicable, de même dans le cas de l'hexane que dans celui du sulfure et du tétrachlorure de carbone. D'après ses mesures le coefficient de recombinaison α pour l'hexane est égal à $\alpha = 2,19$. En discutant les valeurs obtenues, v. d. BIJL fait remarquer que la différence entre les résultats de JAFFÉ et les siens serait due aux défauts de l'appareil de mesures, à l'influence de la méthode de mesures et à l'influence de différentes causes perturbatrices. Les questions relatives à ce genre de perturbations ont été discutées aussi par moi-même au paragraphe 7 de mon travail précédent (1) parce qu'elles pourraient avoir une influence notable dans les expériences sur la mobilité des ions.

V. d. BIJL a modifié quelques détails de la méthode de RUTHERFORD: au moment de l'application du potentiel aux armatures du condensateur rempli de liquide diélectrique il mettait l'électromètre au sol et ce n'est qu'après un certain court intervalle de temps τ qu'il mettait l'électromètre en marche en mesurant la charge déposée par les ions arrivant à l'armature du condensateur.

§ 3. Méthode des mesures

Dans mon travail j'ai utilisé la méthode directe de mesure de RUTHERFORD, décrite au paragraphe précédent. Le schéma de l'appareil est représenté dans la figure 1.

Une modification caractéristique dans l'application pratique de cette méthode consistait à ajouter un condensateur supplémentaire K_2 , lequel,

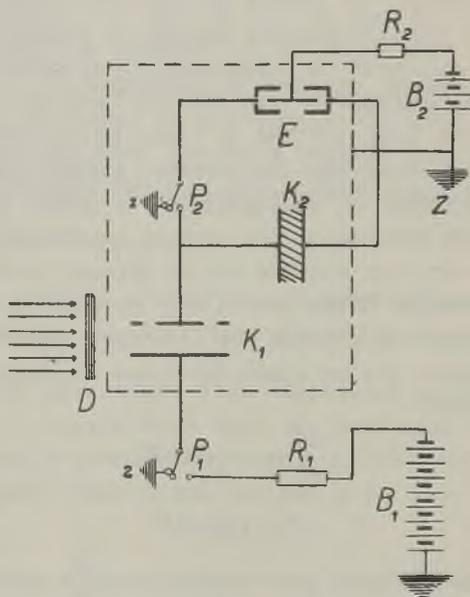


FIG. 1

Schéma général de l'appareil de mesures: K_1 —condensateur pour les liquides; K_2 —condensateur supplémentaire de 102 cm de capacité avec de la paraffine très pure comme diélectrique; E —électromètre à quadrants; P_1 —clef d'ébonite jointe à un relais télégraphique; P_2 —clef sur ambre avec des contacts en platine; B_1, B_2 —batteries d'accumulateurs; D —écran mobile en plomb de 5 mm d'épaisseur; R_1 —résistance à eau de 10^6 ohms environ; R_2 —résistance en silite de $5 \cdot 10^6\text{ ohms}$. La ligne en pointillé marque le blindage en tôle de zinc de $0,5\text{ mm}$ d'épaisseur.

comme dans les mesures de la mobilité des ions, se chargeait grâce aux ions affluents, avant que l'électromètre fut mis en circuit de mesure.

Le cycle normal des opérations pour effectuer une mesure était le suivant:

- a) ionisation du liquide diélectrique (la durée de la ionisation dépassait 30 secondes) pour obtenir un état stationnaire de repartition des ions;
- b) suppression du faisceau des rayons X de la source d'ionisation;
- c) application de la différence de potentiel U aux armatures du con-

densateur, le temps t (temps de recombinaison) s'étant écoulé depuis l'élimination de la source ionisante;

d) action de la différence de potentiel U pendant un intervalle de temps τ (de l'ordre de 0,8 sec.);

(toutes les manipulations énumérées (a — d) étaient faites à l'aide d'une machine d'ATWOOD);

e) mise de l'électromètre en circuit de mesure $K_1 + K_2$ à l'aide de la clef P_2 (voir figure 1);

f) lecture de la déviation du spot de l'électromètre;

g) représentation graphique de la charge Q ou de $1/Q$, correspondant aux déviations s , en fonction du temps de recombinaison t , $1/Q = f_1(t)$;

h) détermination du coefficient de recombinaison (à l'aide de la courbe tracée en g) au moyen de la mesure de la vitesse de diminution de la charge avec le temps.

Le champ électrique $E = \frac{U}{d}$ (U différence de potentiel, d distance des armatures du condensateur rempli de liquide diélectrique) était choisi de telle manière, que la recombinaison des ions était négligeable pendant leur passage entre les armatures du condensateur. Pendant les expériences la différence de potentiel était de l'ordre de 1500 jusqu'à 1800 volts et la distance d variait de 0,2 à 0,4 cm.

L'intensité du faisceau des rayons X dépendait de la puissance appliquée au tube; elle variait de 30 KV—5 mA jusqu'à 40 KV—5 mA.

Les mesures portaient sur les diélectriques liquides étudiés auparavant, c'est-à-dire sur le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane et le nonane.

Les intervalles de temps t pendant lesquels la recombinaison pouvait avoir lieu se rangeaient de 0,04 jusqu'à 60 secondes; la machine d'ATWOOD était employée pour donner des intervalles de temps t jusqu'à $t = 4$ à 5 secondes, au-dessus de cette valeur de t la mesure était faite directement.

Des détails supplémentaires, comme la description de l'appareil servant aux mesures, le schéma des connexions électriques, l'étude de différentes causes perturbatrices, la reproductibilité et le degré de précision des mesures, ont été discutés dans le travail précédent (1) aux paragraphes 7, 8, 9 et 10.

Il faut ajouter que l'application des rayons X comme source d'ionisation augmentait beaucoup la concentration des ions produits et en même temps augmentait l'effet de la recombinaison qui devenait très net et facile à observer.

§ 4. Résultats des expériences

Le principe des mesures dans la méthode de RUTHERFORD consiste à déterminer la densité de la charge Q des ions produits en fonction du temps t de leur recombinaison.

Les figures 2 et 3 représentent les fonctions $Q = f(t)$ et $1/Q = f_1(t)$ pour diverses intensités du faisceau ionisant des rayons X dans le cas du nonane.

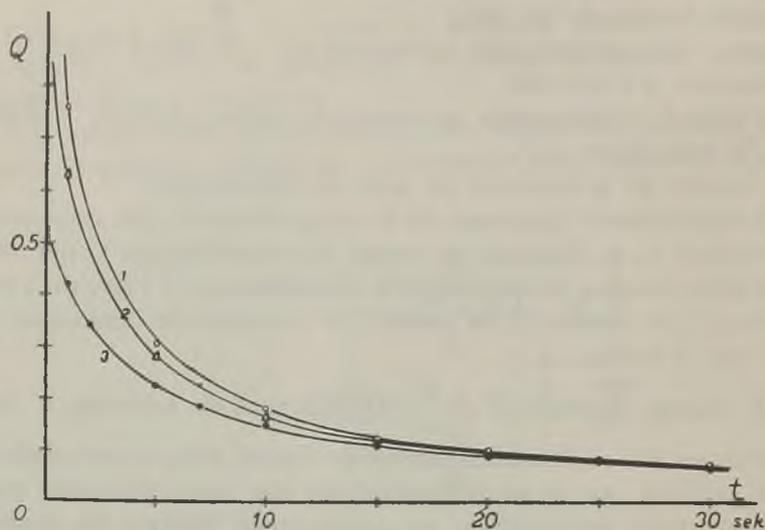


FIG. 2

Relation $Q = f(t)$ pour le nonane

$d = 0,3$ cm; $U = 1780$ volts;

1) 40 KV—5 mA;

2) 35 KV—5 mA;

3) 40 KV—5 mA

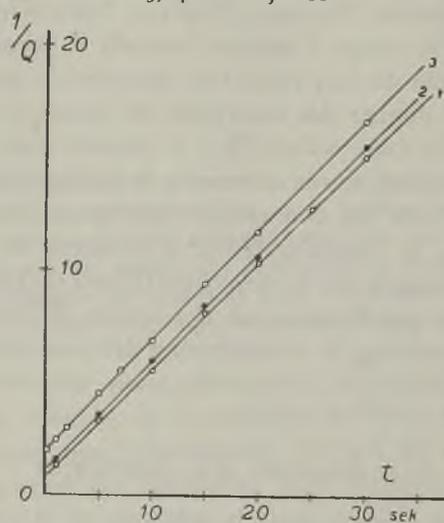


FIG. 3

Relation $1/Q = f_1(t)$

1) 40 KV—5 mA;

2) 35 KV—5 mA;

3) 30 KV—5 mA

On voit que les valeurs de Q , c'est-à-dire les quantités de ions libres, diminuent à mesure que le temps t augmente. Pour de petites valeurs de t la décroissance est très rapide, pour des intervalles de temps t plus longues cette décroissance diminue progressivement; on remarque facilement qu'elle est d'autant plus accentuée que le nombre de ions produits est plus grand. Les relations $1/Q = f_1(t)$ dans les trois cas dans lesquels les observations ont été faites représentent des droites ayant le même angle d'inclinaison et coupant l'axe des ordonnées à des hauteurs positives différentes. On peut les représenter par l'équation:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \alpha t, \quad (4)$$

où α est la tangente de l'angle formé par les droites et l'axe des abscisses t .

On peut vérifier facilement que la relation (4) prend après une différentiation la forme

$$\frac{dQ}{dt} = -\alpha Q^2. \quad (4a)$$

Cette relation est identique avec l'équation (2) multipliée par la charge e d'un ion:

$$\frac{d(en)}{dt} = -\frac{\alpha'}{e}(en)^2; \quad (2a)$$

le coefficient α dans l'équation (4a) correspond à la valeur $\frac{\alpha'}{e}$ dans l'équation (2a), c'est-à-dire au coefficient de recombinaison divisé par la charge e de l'ion.

La moyenne des valeurs de α , calculée à l'aide des données de la figure 3 pour différentes intensités du faisceau ionisant, est: $\alpha = 0,49$.

Les points d'intersection des droites $1/Q = f_1(t)$ avec l'axe des ordonnées donnent les constantes $1/Q_0$, égales aux réciproques des charges produites par la source ionisante quand l'état stationnaire de ionisation est atteint.

Si l'on examine de près ces droites, on voit que les points qui correspondent à $t = 0,05$ sec. s'écartent des droites $1/Q = f_1(t)$ et se placent surtout au-dessous d'elles; on peut en conclure que les charges produites dans le liquide pour des petites valeurs de t sont plus grandes que les valeurs déduites de l'équation (4) ou (4a).

En vue de vérifier la répartition uniforme des charges ioniques dans l'espace entre les électrodes du condensateur, j'ai effectué une courte série de mesures concernant la relation entre Q_0 et la distance d entre les électrodes, dans les limites depuis $0,05$ cm jusqu'à $0,4$ cm (dans le nonane pour 30 KV— 5 mA).

Les résultats obtenus montrent que cette relation est exactement linéaire.

Pourtant les effets de surface causent de petites diminutions de la valeur de Q_0 lesquelles ne jouent en somme un rôle important que dans les cas où les valeurs de d sont petites.

Dans le calcul des valeurs du coefficient de recombinaison les perturbations dans les charges au voisinage de la surface des électrodes se manifestent comme corrections à apporter aux valeurs trop grandes obtenues par le calcul de ce coefficient.

Il faudrait donc introduire une correction sous la forme d'un coefficient inférieur à l'unité, comme l'a fait dans son travail v. d. BIJL. Mais le but du présent travail consiste à déterminer le caractère de la variation relative du coefficient de recombinaison en fonction de la viscosité des liquides étudiés; ainsi l'erreur commise par l'omission de cette correction n'a pas une grande importance, car répétée systématiquement pour chaque liquide, elle ne produirait qu'un déplacement parallèle de la courbe qui représente la relation.

Je n'ai donc pas introduit de corrections, lesquelles pourraient pourtant changer la valeur du coefficient de recombinaison de 5 à 10%.

Mais finalement l'influence des perturbations au voisinage de la surface des électrodes était éliminée, au moins en partie, par le changement des conditions de l'expérience, comme l'intensité de la source ionisante et la distance des électrodes.

Dans le tableau I je donne les résultats des mesures du coefficient de recombinaison α de chacun des cinq liquides étudiés dans des conditions expérimentales différentes. Q_0 contient aussi les valeurs initiales de la charge totale le tableau, obtenues par une extrapolation d'après les droites du type (4) et partiellement vérifiées par l'expérience pour des petites valeurs de t (0,05 sec.).

Il faut néanmoins remarquer que toutes ces dernières valeurs ne sont pas comparables quantitativement, parce qu'elles étaient obtenues dans des conditions expérimentales différentes.

Les données du tableau I montrent que ces valeurs diffèrent de 10% pour le liquide donné, et ainsi les valeurs moyennes s'écartent de 5% des valeurs maxima.

Avec l'augmentation de la viscosité le coefficient de recombinaison diminue rapidement, en passant de 2,13 pour le pentane à 0,49 pour le nonane.

La figure 4 représente les droites $\frac{I}{Q} = \frac{I}{Q_0} + \alpha t$ pour les cinq hydrocarbures étudiés; la distance entre les électrodes et l'intensité de la source ionisante étaient constantes et égales à $d = 0,2$ cm et 35 kV — 5 mA

respectivement. Chacune de ces droites est déterminée par deux constantes: 1) le coefficient de recombinaison α donnant la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite par rapport à l'axe des t et 2) le réciproque de la charge initiale Q_0 , qui correspond au point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

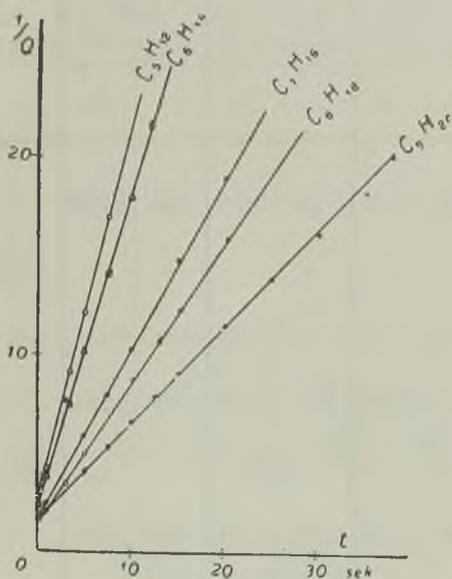


FIG. 4

Relation $1/Q = f_1(t)$ pour les cinq hydrocarbures C_nH_{2n+2} ($n = 5, 6, 7, 8$ et 9)
Les conditions expérimentales étaient constantes: ($35 \text{ kV} - 5 \text{ mA}$ et $d = 0,2 \text{ cm}$).

On remarque facilement que ces deux constantes diminuent progressivement quand on passe aux hydrocarbures lourds.

En vue de déterminer avec plus de précision la relation fonctionnelle entre le coefficient de recombinaison α et la viscosité η pour les diélectriques liquides étudiés, j'ai groupé dans le tableau II et représenté dans la figure 5 les valeurs du coefficient de recombinaison α en fonction des valeurs correspondantes de η .

J'ai tracé sur la figure 5 en pointillé la courbe qui correspond à la relation du type

$$\alpha = B\eta^{-1/2}. \quad (5)$$

Tableau I

Résultats des mesures du coefficient de recombinaison dans la chaîne des hydrocarbures saturés (au-dessous du symbole de chaque composé figurent: la température à laquelle la mesure a été faite, le coefficient de viscosité du liquide η , le coefficient de recombinaison α et la charge totale initiale Q_0).

d — distance des électrodes en cm	Intensité du faisceau ionisant	Pentane (C_5H_{12}) 23°C $\eta = 0,0026$		Hexane (C_6H_{14}) 23°C $\eta = 0,00334$		Heptane (C_7H_{16}) 23°C $\eta = 0,0048$		Octane (C_8H_{18}) 17,8°C $\eta = 0,00595$		Nonane (C_9H_{20}) 27°C $\eta = 0,00753$	
		α	Q_0	α	Q_0	α	Q_0	α	Q_0	α	Q_0
0,2	30 kV 5 mA	2,24	0,065	1,55	0,076	0,88	0,0985	—	—	0,484	0,15
0,2	32 kV 5 mA	—	—	—	—	—	—	0,714	0,150	—	—
0,2	35 kV 5 mA	2,15	0,092	1,53	0,114	0,895	0,158	0,66	0,187	0,512	0,22
0,25	30 kV 5 mA	2,2	0,081	1,39	0,108	0,855	0,122	—	—	0,502	0,167
0,25	32 kV 5 mA	—	—	—	—	—	—	0,65	0,178	—	—
0,25	35 kV 5 mA	2,03	0,118	1,46	0,154	0,899	0,204	—	—	—	—
0,3	30 kV 5 mA	2,08	0,109	1,59	0,137	0,875	0,148	—	—	0,49	0,28
0,3	32 kV 5 mA	—	—	—	—	—	—	0,688	0,239	—	—
0,3	35 kV 5 mA	2,11	0,14	1,47	0,184	0,89	0,245	0,662	0,267	0,478	0,316
0,4	32 kV 5 mA	—	—	—	—	—	—	0,72	0,296	—	—
0,4	35 kV 5 mA	—	—	—	—	—	—	0,706	0,35	—	—
		2,13		1,5		0,88		0,69		0,49	

Cette relation est analogue à celle qui est donnée par l'équation (1) de mon travail précédent (7)* pour la mobilité des ions; B est égal à $3 \cdot 10^{-4}$ U. E. S.

* Pour les deux derniers liquides on a tenu compte des différences de température de mesure, et par suite du changement du coefficient de viscosité et de celui de mobilité des ions.

Tableau II

Liquide	η	$1/\eta$	Temp. pér. °C	K	α	$\frac{\Sigma \bar{u}}{\text{en U. E. S.}}$	$\frac{\alpha}{\Sigma \bar{u}}$	Q_0	$q = \alpha Q_0^2$	ν
Pentane	0,0026	385	23	1,84	2,13	0,415	5,15	0,46	0,45	0,75
Hexane	0,00334	300	23	1,87	1,5	0,298	5,02	0,57	0,49	0,75
Heptane	0,0048	208	23	1,9	0,88	0,175	5,02	0,79	0,55	0,76
Octane	0,00595	168	17,8	1,93	0,69	0,118	5,75	0,94	0,605	0,88
Nonane	0,00753	133	27	1,95	0,49	0,084	5,85	1,1	0,595	0,91

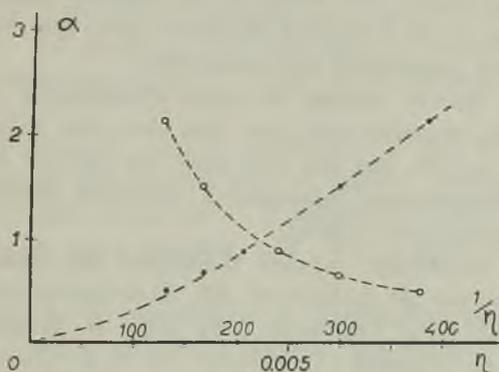


FIG. 5

- Relation $\alpha = f(\eta)$
- Relation $\alpha = f_1(1/\eta)$

Le coefficient de recombinaison α en fonction du coefficient de viscosité η : cercles vides $\alpha = f(\eta)$ et cercles pleins $\alpha = f_1(1/\eta)$. Les courbes pointillées représentent l'équation (5) $\alpha = B\eta^{-3/2}$; $B = 3 \cdot 10^{-4}$ U. E. S.

La figure 5 montre que les données expérimentales, marquées par des cercles vides et pleins, suivent assez bien la relation (5), et ceci confirme le fait déterminé auparavant que la loi de mobilité des ions dans un milieu visqueux est en général du type exprimé par l'équation (5).

Les rapports des coefficients α de recombinaison des ions à la somme de leurs mobilités $u_+ + u_-$ (u_+ étant la moyenne arithmétique de deux valeurs de mobilité des ions positifs) qui figurent dans la huitième colonne du tableau II, sont presque constants pour les trois premiers liquides et sont seulement de 10% plus grands pour les deux derniers. Mais ces deux dernières valeurs sont moins sûres parce que les mesures des coefficients de mobilité et de recombinaison ont été faites à des températures différentes, et dans ce cas le rôle de la température est très marqué à cause de la valeur élevée du coefficient de viscosité.

Malgré qu'on ait introduit des corrections dans les calculs de réduction, pour trouver par extrapolation des valeurs qui correspondraient aux mêmes conditions expérimentales pour les cinq liquides, les valeurs de ces rapports finalement obtenues sont beaucoup moins précises.

Dans les autres colonnes du tableau II figurent les valeurs de la densité initiale Q_0 , trouvées expérimentalement dans des conditions analogues à celles qui sont représentées dans la figure 4 et les valeurs $q = \alpha Q_0^2$, calculées à partir de l'équation (2) pour l'état stationnaire, qui donnent les densités initiales des charges produits. Elles croissent, comme le montre le tableau II, avec la densité des liquides étudiés.

Une interprétation plus détaillée des résultats obtenus expérimentalement se heurte à des difficultés sérieuses parce que jusqu'à présent on n'a qu'une théorie incomplète du phénomène.

Dans tous les cas connus les essais d'interpréter les lois du mouvement et de la recombinaison des ions dans des liquides diélectriques étaient modelés sur les lois des ions dans les gaz, et même dans ce cas on manque d'interprétation théorique et cohérente fondée sur des bases expérimentales solidement établies.

Parmi les importants exposés théoriques des effets en question il faut citer les travaux de LANGEVIN (8), TOWNSEND (14), RICHARDSON (10), SUTHERLAND (11), THOMSON (13), LOEB et MARSHALL (9), COMPTON, BENNETT et STEARNS (3), HARPER (5, 6) et GARDNER (4).

LANGEVIN a appliqué les équations macroscopiques du mouvement des ions; il a interprété la recombinaison comme une action électrostatique de paires d'ions de charges opposées, dont résulte un choc quand leur distance dépasse une certaine valeur critique, caractéristique pour le gaz considéré. Plus tard on a commencé à tenir compte aussi de l'influence de la diffusion et du mouvement thermique des molécules des gaz. Les ions positifs et négatifs produits dans le gaz participent au mouvement thermique désordonné des molécules, et la recombinaison pourra avoir lieu si deux ions de signe opposé s'approchent à une distance telle que l'énergie de l'agitation thermique des ions devient égale à leur énergie électrostatique.

On a des relations connues qui donnent le coefficient de recombinaison des ions. On peut en profiter et appliquer celles qui donnent directement le coefficient de recombinaison en fonction de la somme des coefficients de mobilité des ions, puisque dans mon travail précédent ces coefficients ont été déjà déterminés.

Parmi les relations les mieux vérifiées est celle qu'a obtenue LANGEVIN (8):

$$\alpha = \frac{4\pi e(u_+ + u_-)\kappa}{K}, \quad (6)$$

où α , u_+ , u_- désignent respectivement les coefficients de recombinaison et de mobilité des ions, K est la constante diélectrique et α une grandeur qui détermine le rapport du nombre des chocs (de ions de signe opposé) ayant comme résultat la recombinaison des ions, au nombre total des chocs. Pour des gaz dans les conditions normales on doit avoir toujours $\alpha < 1$; pour des pressions croissantes α doit tendre vers 1. Pour des diélectriques liquides on posait jusqu'à présent par hypothèse $\alpha = 1$. W. R. HARPER a dernièrement vérifié la relation (6); il a analysé d'une manière détaillée et très minutieuse les phénomènes de recombinaison des ions, en tenant compte de leur action mutuelle de nature électrostatique et de leurs chocs avec les molécules du gaz dus au mouvement thermique. Il a analysé ces chocs thermiques à l'aide de la théorie du mouvement brownien.

La relation obtenue pour le coefficient α par W. R. HARPER (6) au commencement de son travail était en général analogue à la relation (6), mais elle était plus compliquée. A présent HARPER est d'avis qu'une analyse de ce phénomène poussée plus loin conduit simplement à la relation (6).*

L'application de la relation (6) à l'étude des diélectriques liquides entraîne d'après l'opinion admise à présent la condition $\alpha = 1$ et alors le

rapport $\frac{\alpha}{u_+ + u_-}$ doit varier d'un liquide à un autre à mesure que la constante diélectrique K varie. Mais K augmente lentement dans la série des hydrocarbures saturés étudiés $C_n H_{2n+2}$, ce rapport doit donc diminuer

lentement, mais systématiquement. Les données du tableau II montrent au contraire que ce rapport augmente plutôt à mesure que la constante diélectrique des liquides étudiés croît. On pourrait expliquer ce désaccord en remarquant que la valeur de α calculée à l'aide de la relation (6) est néanmoins plus petite que 1 et qu'elle croît avec la densité du liquide.

Malheureusement, à cause de petites variations de la constante diélectrique et de l'erreur possible et assez grande des résultats obtenus pour les liquides les plus visqueux, on ne peut conclure avec certitude que ce sont là les causes de la divergence des résultats des expériences et des valeurs obtenues au moyen de la relation (6). Il semble néanmoins que l'admission de la relation (6) avec l'hypothèse $\alpha = 1$, appliquée jusqu'à présent dans le cas des diélectriques liquides, ne peut pas être vérifiée si l'on se base sur les résultats des expériences connus à présent.

L'idée de ce travail m'a été suggérée par M. le professeur C. BIAŁO-

* M. HARPER a bien voulu m'informer de cette récente conclusion par une lettre privée.

BRZESKI, et il a été fait sous sa direction. Je lui exprime ma gratitude très sincère pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer et pour la bienveillance avec laquelle il m'a guidé au cours de mes recherches.

Streszczenie

Określono średnie wartości współczynnika rekombinacji jonów wytworzonych przez jonizację promieniami RÖNTGENA w pięciu związkach grupy węglowodorów nasyconych typu C_nH_{2n+2} , a mianowicie: pentanie (C_5H_{12}), heksanie (C_6H_{14}), heptanie (C_7H_{16}), oktanie (C_8H_{18}) i nonanie (C_9H_{20}).

Ciecze te, dokładnie osuszone i oczyszczone przez kilkakrotną destylację frakcjonowaną, należą do cieczy najlepiej izolujących; ich przewodnictwo samoistne było rzędu $10^{-19} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Wartości liczbowe współczynnika rekombinacji jonów α , określone metodą RUTHERFORDA, wahają się w granicach od 0,49 dla nonanu do 2,13 dla pentanu.

Zależność doświadczalną współczynnika rekombinacji jonów α od współczynnika lepkości cieczy η można ująć w prostą formę $\alpha = B\eta^{-3/2}$, analogiczną do formy zależności ruchliwości jonów od lepkości cieczy, wyznaczonej w jednej z prac poprzednich autora.

Zestawienie tych dwóch zależności pozwala wyciągnąć pewne wnioski co do mechanizmu ruchu jonów w ośrodkach lepkich.

Bibliographie

1. ADAMCZEWSKI, I.: *Ann. de phys.* **8**, 309 (1937).
2. v. d. BIJL, H.: *Ann. der Phys.* **39**, 183 (1912).
3. COMPTON, A. H., BENNETT, R. D. and STEARNS, J. C.: *Phys. Rev.* **39**, 873 (1932).
4. GARDNER, M. E.: *Phys. Rev.* **53**, 75 (1938).
5. HARPER, W. R.: *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **28**, 219 (1932).
6. " " " " " " **29**, 149 (1933).
7. JAFFÉ, G.: *Ann. der Phys.* **32**, 148 (1910).
8. LANGEVIN, P.: *Ann. de phys.* **28**, 433 (1903).
9. LOEB, L. B. and MARSHALL, L. C.: *Journ. Frankl. Inst.* **208**, 371 (1929).
10. RICHARDSON, O. W.: *Phil. Mag.* **10**, 242 (1905).
11. SUTHERLAND, W.: *Phil. Mag.* **18**, 341 (1909).
12. THOMSON, J. J. and RUTHERFORD, E.: *Phil. Mag.* **42**; 392 (1896).
13. THOMSON, J. J.: *Phil. Mag.* **47**, 337 (1924).
14. TOWNSEND, J. S.: *Electricity in Gases*. Oxford (1915). Chapter VI.

Über den Einfluss spezieller Wiedervereinigungstypen auf die Elektrizitätsleitung dielektrischer Flüssigkeiten

O wpływie rekombinacji specjalnego typu na przewodnictwo cieczy dielektrycznych

Von I. ADAMCZEWSKI, Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef PIŁSUDSKI Universität

In der vorliegenden Arbeit wurden vom Verfasser zwei mögliche theoretische Hypothesen über die Wirkung spezieller Wiedervereinigungstypen auf die Elektrizitätsleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei Ionisierung durch RÖNTGENstrahlen untersucht, und zwar die Annahme der Kolonnenionisation nach G. JAFFÉ und die Annahme der Ionisierung in Kugelgruppen durch sehr weiche Sekundärelektronen nach D. E. LEA.

Die Versuchsergebnisse weisen sehr deutlich auf die Richtigkeit der ersten Theorie hin. Deshalb muss angenommen werden, dass die Ionisierung der mit RÖNTGENstrahlen bestrahlten Flüssigkeit hauptsächlich längs der Strecken der COMPTON- und Photoelektronen in Form von kleinen schmalen, aus Ionen beider Vorzeichen gebildeten Kolonnen erfolgt. Infolge der kleinen Ionenabstände in den ersten Momenten nach erfolgter Ionisation spielt die bevorzugte Wiedervereinigung eine grosse Rolle und es wären sehr grosse elektrische Felder von der Grössenordnung 10^8 Volt/cm notwendig, um vollständige Sättigungsströme hervorzubringen.

§ 1. Einleitung

In den Untersuchungen über die Ionisierungswirkungen der Korpusskularstrahlen spielt die Kenntnis der sogenannten spezifischen Ionisation, womit die durch ein strahlendes Teilchen längs 1 cm Weglänge gebildete Ionenzahl N_0 (lineare Ionendichte) gemeint ist, eine sehr wichtige Rolle.

Mit dieser Grösse stehen die die Teilchen der Korpusskularstrahlung charakterisierenden Grössen, wie ihre Ladung, Masse und Energie, in unmittelbarem Zusammenhang.

Diese Frage ist besonders wichtig bei Messungen mit Ionisations- und WILSON-Kammern.

Da bei den Versuchen meistens die Ionisationswirkungen nach Ablauf einer bestimmten Zeitdauer nach Durchgang der ionisierenden Strahlen gemessen werden, ist die experimentell gemessene Ionenzahl N von der anfänglich gebildeten Ionenzahl N_0 verschieden, und zwar kleiner infolge der während dieser Zeitdauer stattgefundenen Wiedervereinigung. Es sind deshalb gewisse Korrekturen der gemessenen Werte notwendig, die sehr bedeutend sein können und nicht immer leicht abzuschätzen sind, da verschiedene Wiedervereinigungstypen je nach der Strahlungsart, ihrer Intensität und den Eigenschaften der ionisierten Substanzen auftreten können.

Eines der wichtigsten Anzeichen des Vorhandenseins eines speziellen Wiedervereinigungstypus ist die bei Messungen mit Ionisationskammern beobachtete Tatsache, dass bei grossen Spannungen keine Sättigung eintritt. Diese Erscheinung wird deutlicher bei Zunahme des Gasdruckes in der Ionisationskammer und macht sich besonders ausgeprägt geltend, wenn die Ionisationskammer mit flüssigen dielektrischen Körpern, welche im Zustand höchster Reinheit alle den Gasen bei hohem Druck charakteristischen Eigenschaften aufweisen, ausgefüllt ist.

Da bei den Arbeiten mit Ionisationskammern meistens eine genaue Bestimmung des Sättigungsstromes erforderlich ist und da die bei den Versuchen im Bereich der scheinbaren Sättigung erhaltenen Werte nur einen kleinen Bruchteil des wirklichen Betrages bilden können, wurde dieser Frage genauere Aufmerksamkeit zugewendet, hauptsächlich im Zusammenhang mit Intensitätsmessungen der kosmischen Strahlen mit Hilfe von Ionisationskammern, die mit Gasen unter hohem Druck ausgefüllt waren.

Aus einer Reihe von experimentellen Arbeiten (5, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 19, 21), welche über dieses Thema in den letzten Jahren erschienen sind, geht hervor, dass der Einfluss der bevorzugten Wiedervereinigungstypen auf die Elektrizitätsleitung in Gasen mit gutem Erfolg auf Grund von allgemeinen Betrachtungen der Theorie der Kolonnenionisation von G. JAFFÉ (15) abgeschätzt werden kann, wobei die Theorie entweder direkt oder bei Vornahme bestimmter Korrekturen und Vereinfachungen angewendet wird.

Hinsichtlich der Elektrizitätsleitung in dielektrischen Flüssigkeiten liegen dagegen augenblicklich noch verschiedene Ansichten über das Fehlen des Sättigungsstromes bei höheren Spannungen vor, indem die Deutung dieser Erscheinung in elektrochemischen Vorgängen oder in den an der Grenze zwischen Elektrodenmetall und dielektrischer Flüssigkeit stattfindenden Oberflächenwirkungen gesucht wird.

Aber schon G. JAFFÉ (15) hat im Jahre 1913 gezeigt, dass die von ihm entwickelte Theorie der Kolonnenionisation die erwähnte Wirkung sehr gut im Falle der Ionisierung der Flüssigkeit durch α - und β -Strahlen deutet. Bei Ionisierung durch γ - und RÖNTGENstrahlen erschien jedoch diese Deutung weniger überzeugend.

Der Verfasser hat in einer früheren Arbeit (7) festgestellt, dass auch bei der Ionisation einer dielektrischen Flüssigkeit durch RÖNTGENstrahlen das Fehlen des Sättigungsstromes bei höheren Feldstärken eine Volumwirkung darstellt und für eine gegebene Flüssigkeit nur von der Art und Stärke der Strahlung abhängt.

Dieselbe Wirkung wurde auch bei der selbsttätigen Elektrizitätsleitung in sorgfältig gereinigten dielektrischen Flüssigkeiten gemessen und lässt sich dadurch erklären, dass auch diese Art der Elektrizitätsleitung reiner Ionennatur ist und durch Spuren von radioaktiven Verunreinigungen in der Umgebung oder durch kosmische Strahlung bedingt ist (2).

Dank einer übersichtlicheren Gestaltung der Formeln von G. JAFFÉ (15) durch ZANSTRA (21), CLAY (5) und CLAY und KLEEF (6), kann jetzt der Einfluss der speziellen Ionenwiedervereinigung auch im Fall dielektrischer Flüssigkeiten viel genauer betrachtet werden, was zu einer Reihe von interessanten Folgerungen führt, die auch zur Klärung derselben Erscheinung in Gasen bei hohen Drucken beitragen können.

§ 2. Verschiedene Arten der Wiedervereinigung

Das allgemein bekannte einfache Wiedervereinigungsgesetz $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$,

welches die Änderung der Ionendichte n im ionisierten Gas im stationären Zustand in Abhängigkeit von der Zeit t bestimmt, lässt eine einfache Bestimmung des Wiedervereinigungskoeffizienten α zu. Dieses Gesetz ist nur im Fall homogener Ionendichte gültig und erklärt die seit langem bekannte Tatsache, dass bei kleinen Gasdrucken im ionisierten Gas ein Sättigungsstrom auftritt bei einem elektrischen Felde, bei dem alle im Gas in der Zeiteinheit gebildeten Ionen von den Kondensatorelektroden aufgefangen werden. Eine weitere Vergrößerung der angelegten Spannung ruft keine weitere Änderung der gemessenen Stromstärke hervor.

Bei heterogener Ionisation, die z. B. im Fall von Ionisierung durch einzelne α -Partikel, Protonen oder β -Strahlen in Gasen unter hohem Druck, sowie in dielektrischen Flüssigkeiten selbst bei Ionisierung durch RÖNTGEN- und γ -Strahlen auftritt, spielen spezielle Typen der Wiedervereinigung eine viel grössere Rolle als die Volumenwiedervereinigung. Diese speziellen Wiedervereinigungsarten rufen eine sehr grosse Abnahme der gebildeten Ionenzahl hervor, selbst bei Feldern, die bedeutend den Sättigungsbereich überschreiten.

Zusammenfassend sind folgende Wiedervereinigungstypen zu erwähnen.

1) **Normale Volumenwiedervereinigung**, die bereits beschrieben worden ist. Sie entsteht beim Zusammenstoss der gleichförmig im Raum verteilten positiven und negativen Ionen. Sie findet eher bei gros-

sen Ionendichten und meistens nicht gleich nach der Ionisation in Gasen von tiefen Drucken (1 Atmosphäre und weniger) statt. Theoretisch ist sie von J. J. THOMSON und E. RUTHERFORD (20) bearbeitet worden. Der Wiedervereinigungskoeffizient α beträgt $\sim 10^{-6} \text{ Sek.}^{-1}$.

2) Elektronenwiedervereinigung. Das freie Elektron kann vor der Bildung eines negativen Ions mit einem positiven Ion zusammenstossen. Dieses ist bei kleinen Ionendichten wenig wahrscheinlich; kann aber bei Plasmenentladung vorkommen: $\alpha \sim 10^{-10} \text{ Sek.}^{-1}$.

3) Bevorzugte Wiedervereinigung (preferential recombination). Sie entsteht, wenn das Elektron ein negatives Ion in einer so kleinen Entfernung vom mütterlichen positiven Ion bildet, dass es sogleich zu diesem zurückgezogen wird, entgegen der Feld- und Diffusionswirkung. Diese Erscheinung erfolgt bei hohen Drucken (10 Atmosphären und mehr) und verläuft im Einklang mit der Theorie von LANGEVIN. Bei kleinen Drucken ist die Erscheinung ohne Bedeutung, mit Ausnahme von sehr kleinen Ionendichten. Diese Wiedervereinigungsart spielt in den Untersuchungen über kosmische Strahlung eine wichtige Rolle.

4) Anfängliche Wiedervereinigung (initial recombination), wenn das negative Ion in der Nähe irgendeines positiven Ions entsteht. Es sind Bereiche vorhanden, in den die Ionendichte bedeutend grösser ist als die durchschnittliche. Eine solche Ionenverteilung in Paare oder Gruppen ergibt einen sehr hohen Wert des Wiedervereinigungskoeffizienten. Diese Wiedervereinigungsart ist wichtig im Fall von Ionisation durch RÖNTGEN-, β - und γ -Strahlen und zwar bei Zeiten unterhalb 0,1 Sek. nach der Ionisierung in der Luft. Sie tritt deutlich bei tiefen Gasdrucken und kleinen Ionendichten auf und verschwindet längere Zeit nach erfolgter Ionisation infolge der Ionendiffusion.

5) Kolonnenförmige Wiedervereinigung (columnar recombination). Dieselbe tritt am stärksten bei Ionisierung durch α -Strahlen und Protonen bei grosser Dichte der längs der Teilchenbahn erzeugten Ionen auf. Sie wurde von G. JAFFÉ (15) bearbeitet.

In Wirklichkeit überlagern sich die verschiedenen Wiedervereinigungstypen derart, dass es schwer ist, sie voneinander zu trennen. Je nach der Strahlungsintensität und -Art, dem Zeitabstand zwischen erfolgter Ionisation und Messung und endlich je nach den Eigenschaften der ionisierten Materie überwiegen bestimmte Wiedervereinigungstypen so stark, dass sie unabhängig von den übrigen gemessen werden können.

Wir wollen hier vor Allem den bis jetzt am genauesten theoretisch bearbeiteten Einfluss der Wiedervereinigung im Falle der kolonnenförmigen Ionisation betrachten.

§ 3. Die Grundlagen der Theorie von G. JAFFÉ

Die Theorie der Kolonnenionisation wurde eingehend von G. JAFFÉ (15) bearbeitet und stützt sich auf die schon früher von P. LANGEVIN (18) aufgestellte Annahme, dass die durch schwere Partikeln (α -Partikeln und Protonen) erzeugten Ionen nicht gleichförmig verteilt sind, sondern längs der Bahn der ionisierenden Teilchen innerhalb gewisser Kolonnen, deren Durchmesser mit der Zeit infolge der Ionendiffusion zunehmen, angesammelt sind. Die ersten Aufnahmen in der WILSON-Kammer haben unzweideutig die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

Selbstverständlich ist in diesem Fall die Ionenwiedervereinigung bedeutend grösser als dies bei gleichförmiger Ionenverteilung im Gasraum der Fall wäre.

Wir wollen hier eingehend die wichtigsten Punkte der Theorie von G. JAFFÉ in dem uns am meisten interessierenden Fall der Gasionisation bei Einwirkung eines konstanten elektrischen Feldes betrachten.

Es sei zuerst angenommen, dass die Achsen der Kolonnen senkrecht zur Feldrichtung verlaufen; dann ist die Änderung der positiven und negativen Ionendichte n_+ und n_- mit der Zeit unter dem Einfluss der Wiedervereinigung, Diffusion und Bewegung im elektrischen Feld durch folgende Differentialgleichungen gegeben:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial y^2} \right) \pm uE \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} - \alpha n_+ n_-, \quad (1)$$

wo α , D und u entsprechend die für beide Ionenarten gleichen Koeffizienten der Wiedervereinigung, Diffusion und Ionenbeweglichkeit bezeichnen. Dabei wurde schon berücksichtigt, dass $\operatorname{div} E = 0$ ist. Für $t = 0$ muss n_{\pm} einen endlichen Wert annehmen, welcher der anfänglichen Ionendichte entspricht.

Um in physikalischer Hinsicht übersichtlichere Ergebnisse zu erhalten, gewinnt JAFFÉ eine angenäherte Lösung dieser Gleichungen, indem er zuerst den Einfluss der Diffusion und des elektrischen Feldes und dann die Ionenwiedervereinigung berücksichtigt.

Indem in (1) der Summand $\alpha n_+ n_-$ vernachlässigt wird, erhält man das partikuläre Integral der übrigen Gleichung in der Form:

$$n'_{\pm} = \frac{N}{\pi(4Dt + b^2)} e^{-\frac{(x \mp uEt)^2 + y^2}{4Dt + b^2}} \quad (2)$$

Dieses Integral stellt zwei sich langsam verbreitende Kolonnen dar, die sich voneinander mit der relativen Geschwindigkeit $2uE$ trennen. N bedeutet die lineare Dichte der Ionen eines Vorzeichens, d.h. die Zahl

der pro Längeneinheit (1 cm) in der Kolonne gebildeten Ionen. Im Zeitmoment $t = 0$ ist die Verteilung gleich:

$$n'_0 = \frac{N_0}{\pi b^2} e^{-\frac{r^2}{b^2}} \quad (3)$$

wo $r^2 = x^2 + y^2$ ist. Man sieht, dass (3) eine GAUSSsche Fehlerverteilung mit der mittleren Ionenentfernung von der Kolonnenmitte $\bar{r}_0 = b \sqrt{\frac{\pi}{4}}$ darstellt.

Indem JAFFE weiter annimmt, dass (2) eine Lösung von (1) auch dann darstellt, wenn sich N mit der Zeit nach dem gewöhnlichen Wiedervereinigungsgesetz verändert und dass diese Veränderung auf die Gestalt der Verteilungsfunktion keinen Einfluss hat, erhält er aus (1) nach Integration über den ganzen unendlichen Zylinder von der Höhe = 1, der die Kolonne umfasst:

$$N_{(t)} = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{2\pi} \int_0^t \frac{e^{-\frac{2u^2 E^2 t^2}{4Dt + b^2}}}{4Dt + b^2} dt} \quad (4)$$

Dieser Wert ergibt, in (2) eingesetzt, die angenäherte Lösung (1).

Ein charakteristisches Merkmal dieser Lösung ist, dass bei wachsender Zeit t der Wert von N_t nicht nach Null konvergiert, sondern einem gewissen endlichen Wert N_∞ zustrebt, der eine Funktion der Feldstärke E ist und die aus dem Feld durch die Kolonne herausgefangene Ionenzahl darstellt.

Wir wollen folgende Bezeichnungen einführen:

$$\left. \begin{aligned} 4Dt + b^2 &= y; \quad \frac{2u^2 E^2 (y - b^2)^2}{16D^2 y} = s; \quad x = \frac{b^2 u^2 E^2}{2D^2}; \\ f(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{x}} S(x), \text{ wo } S(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-s} ds}{\sqrt{s \left(1 + \frac{s}{x}\right)}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ist.

$S(x)$ ist eine aus der Theorie der Zylinderfunktionen bekannte Transzendent.

Für grosse Werte von x konvergiert $S(x)$ rasch gegen 1.

Für die Zahl der Ionen, die der Wiedervereinigung in der Kolonne entgangen sind und nun nur mehr der Volumenwiedervereinigung (Sättigungskurve) unterliegen können, erhält man folgenden Ausdruck:

$$Y(x) = \frac{N_\infty}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} f(x)}. \quad (6)$$

Diese Formel ist unabhängig von der Kolonnenlänge. Für $E = 0$ ergibt (6) $N_\infty = 0$; für $E = \infty$ hat man $S(x) = 1$, $f(x) = 0$ und $N_\infty = N_0$.

Im allgemeineren Fall, wenn die Achsen der Kolonnen einen Winkel φ mit der Feldrichtung bilden, muss man die Zeit T berücksichtigen, welche notwendig ist, um die Ionen in der Richtung der Kolonnenachse zu trennen. Man hat

$$T = \frac{d}{2uE \cos \varphi}, \quad (7)$$

wo d die Kolonnenlänge bedeutet.

Die Achsen der positiven und negativen Ionenkolonnen trennen sich mit der relativen Geschwindigkeit $2uE \cdot \sin \varphi$ voneinander.

Für grosse Feldstärken E erhält man die Zahl $N_{(t)}$ der noch miteinander in Berührung verbleibenden Ionen, indem man in (4) $E \sin \varphi$ anstatt E einsetzt.

Im Fall, wenn die Elektrodenentfernung kleiner als die Kolonnenlänge ist, tritt eine Abhängigkeit des Sättigungsgrades von dem Abstand der Kondensatorbelege auf.

Die Theorie der Kolonnenionisation erklärt auf befriedigende Weise das Fehlen der Sättigung in Ionisationskammern, die mit Gasen von hohem Druck oder mit flüssigen dielektrischen Körpern ausgefüllt sind, jedoch infolge der komplizierten Form der Gleichungen verursachte ihre experimentelle Prüfung anfänglich viele Schwierigkeiten. G. JAFFÉ (15) hat die Richtigkeit seiner Theorie in beiden Fällen experimentell qualitativ geprüft und festgestellt, dass, während im Fall der Ionisation durch schwere Teilchen die Theorie gute Ergebnisse liefert, ihre Anwendung auf die Ionisierung durch β und γ Strahlen auf grosse Schwierigkeiten stösst.

Eine bequeme Form der aus der JAFFÉschen Theorie resultierenden Gleichungen haben ZANSTRA (21), CLAY (5) und CLAY und KLEEF (6) angegeben, so dass aus den experimentellen Ergebnissen leicht der Endwert des Sättigungsstromes abgelesen werden kann. Die so modifizierten Gleichungen wurden von den erwähnten Forschern auf die Gasionisation durch γ -, RÖNTGEN- und kosmischen Strahlen angewendet.

Im besonderen ergibt die Formel (6), die im allgemeinsten Fall bei genügend grossen Feldstärken die Sättigungskurve darstellt, das Verhältnis der aus der Kolonne herausgefangenen zu der durch Ionisation in der Kolonne gebildeten Ionenzahl. Mit anderen Worten bedeutet diese Formel das Verhältnis des gemessenen Stromes i zum Sättigungsstrom I :

$$Y(x) = \frac{N_\infty}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} f(x)} = \frac{i}{I}$$

oder

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{I} + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \cdot \frac{1}{I} \cdot f(x). \quad (8)$$

Man hat also eine sehr bequeme Gestalt der betrachteten Gleichung, wozu nach aus der graphischen Darstellung der Funktion $\frac{1}{i} = \Phi[f(x)]$, die eine Gerade sein soll, der Sättigungsstrom I und die spezifische Ionisation N_0 bestimmt werden können.

ZANSTRA hat die Funktion $f(x)$ für die in den Versuchen auftretenden Werte graphisch dargestellt, so dass für ein bestimmtes $x = \frac{b^2 u^2 E^2 \sin^2 \varphi}{2D^2}$, das nur mit Rücksicht auf den nicht genau bekannten Wert von $b \cdot \sin \varphi$ unbedeutenden Schwankungen unterliegen kann, leicht sofort der Wert von $f(x)$ abgelesen werden kann. Der Wert von x muss so gewählt werden, dass die Gleichung (8) genau eine Gerade darstellt. Die so erhaltenen b - und N_0 -Werte stimmen mit den nach anderen Methoden erhaltenen experimentellen Daten überein.

Auf die Möglichkeit einer anderen Erscheinung, die eine ähnliche Wirkung ergeben könnte, hat im Jahre 1934 D. E. LEA (19) hingewiesen. Er kam zu dem Ergebnis, dass bei einer Ionisierung durch γ -Strahlen die im Gas entstehenden COMPTON- und Photoelektronen hauptsächlich auf indirektem Wege durch Vermittlung der weichen sekundären δ -Strahlung (Energien von der Größenordnung von 100—200 *EV*) ionisieren, indem Gruppen von 2—3 Ionenpaaren längs der Bahn des primären Elektrons erzeugt werden. Infolge der Wirkung der Diffusion trennen sich die Ionen voneinander und bilden zunächst Kolonnen, und erst nach längerer Zeit entsteht eine gleichförmige Verteilung.

Die theoretischen Betrachtungen von LEA sind denjenigen von JAFFÉ analog, nur ist die zylindrische Symmetrie der Kolonnen durch die sphärische Symmetrie der Ionengruppen zu ersetzen. Man erhält für die Iondichte in einem Punkt, dessen Entfernung vom Gruppenmittelpunkt zur Anfangszeit r beträgt, folgenden Ausdruck:

$$n = \frac{\nu_0}{\pi^{3/2} b^3} e^{-r^2/b^2}, \quad (9)$$

wo ν_0 die Anzahl der Ionenpaare in der Gruppe bedeutet.

Die Gleichungen (1) nehmen jetzt die Form an:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial z^2} \right\} \mp uE \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} - \alpha n_{+} n_{-} \quad (10)$$

und ihre angenäherte Lösung ist

$$n_{\pm} = \frac{v}{\pi^{3/2} (4Dt + b^2)^{3/2}} e^{-\frac{(x \mp uEt)^2 + y^2 + z^2}{4Dt + b^2}}, \quad (11)$$

wo

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{\alpha v_0}{8\pi^{3/2} b D} P(x)}, \quad \text{mit } P(x) = \int_{t=0}^T \frac{e^{-s} ds}{\sqrt{sx} \left[1 + \frac{s}{x} + \left| \frac{s}{x} \left(1 + \frac{s}{x} \right) \right|^{1/2} \right]}, \quad (11^a)$$

die Anzahl aller Ionenpaare, welche nach Verlauf der Zeit T in der Gruppe verbleiben, angibt.

Schliesslich erhält man, indem man im Folgenden die Formeln der Kolonnenionisation einführt, einen ähnlichen Ausdruck, wie in (6), nur mit veränderter Ionenzahl je cm und zwar wird jetzt an Stelle von N_0 der Wert $\left(\frac{v}{v_0}\right) N_0$ treten:

$$N = \frac{\left(\frac{v}{v_0}\right) N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \left(\frac{v}{v_0}\right) \sqrt{\frac{\pi}{(x)} S(x)}} = \frac{\left(\frac{v}{v_0}\right) N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \left(\frac{v}{v_0}\right) f(x)} \quad (12)$$

Die Funktion $P(x)$ hat einen anderen Verlauf als die Funktion $f(x)$ hauptsächlich für kleine x -Werte, bei denen $P(x)$ gegen einen konstanten Wert konvergiert, der von 1,8 bis zu 2,0, je nach dem Wert von $k = \frac{(4DT + b^2)^{1/2}}{b}$,

beträgt, während die Funktion $f(x)$ wie $2 \log \frac{1,5}{\sqrt{x}}$ wächst.

Um dieses Bild zu prüfen, führte LEA eine Reihe von Messungen des Wiedervereinigungskoeffizienten und der Ionisationsströme im Stickstoff und Wasserstoff bei verschiedenen Drucken durch, indem die Gase mit Radium ($B + C$) und Radium E (in einem alten Rohr mit Radon) bestrahlt wurden. Im ersten Fall (Radium ($B + C$)) wurden als Filter 3 cm Blei verwendet, die mittlere Energie der γ -Strahlung betrug 1,5 Mill. eV , diejenige der COMPTONElektronen 0,75 Mill. eV ; im zweiten Fall dienten 2 mm Eisen als Filter und die γ -Strahlen hatten 0,25 Mill. eV , die COMPTONElektronen 0,06 Mill. eV mittlerer Energie.

Aus der Abhängigkeit des Sättigungsgrades von der Spannung und dem Gasdruck schliesst LEA, dass etwa 70% der Ionisation in Gruppen entsteht, und durch Elektronen sekundärer Natur, nämlich durch δ -Elek-

tronen, bedingt ist, da die Abnahme der Ionenzahl für die weichere Strahlung, für welche die Zahl N_0 bedeutend grösser sein sollte, zu langsam ist.

Die Wiedervereinigung in Gruppen nimmt sehr schnell mit Anwachsen des Druckes zu, ist jedoch wenig von der Feldstärke (E bis 500 Volt/cm), welche bei der Kolonnenwiedervereinigung am wichtigsten ist, abhängig.

Die Volumenwiedervereinigung spielt bei diesen Untersuchungen eine geringfügige Rolle (etwa 1%).

Unter anderen Arbeiten über den Einfluss der speziellen Wiedervereinigung auf die Elektrizitätsleitung in Gasen bei hohen Drucken sind noch die Arbeiten von COMPTON, BENNETT und STEARNS (10), GROSS (12, 13), HARPER (14) und GARDNER (11) zu erwähnen; in denselben sind die verschiedenen Untersuchungsmethoden der speziellen Wiedervereinigungsarten und ihre Anwendungsmöglichkeiten auf die Deutung der Elektrizitätsleitung in Gasen für grosse Feldstärken dargestellt.

§ 4. Ziel der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit bezweckt, den Einfluss der speziellen Wiedervereinigung auf die Elektrizitätsleitung dielektrischer, durch RÖNTGENstrahlen ionisierter Flüssigkeiten zu untersuchen. In diesem Fall erfolgt die Ionisation, ähnlich wie bei der Ionisierung durch γ -Strahlen, hauptsächlich durch die in der Flüssigkeit gebildeten COMPTONElektronen und die in der Flüssigkeit und aus dem Elektrodenmetall befreiten Photoelektronen. Man hat es hier nicht mit Teilchen von bestimmter Energie und Richtung zu tun, auch ist es nicht bekannt, ob die einzelnen Bahnen der ionisierenden Elektronen (die, wie aus Aufnahmen in der WILSONkammer hervorgeht, gebrochene Linien bilden), bei den grossen Dichten, die in dielektrischen Flüssigkeiten auftreten, dem Begriff einer Kolonnenionisation oder demjenigen einer Ionisation in kugelsymmetrischen Gruppen entsprechen.

Eine unzweifelhaft experimentell bewiesene Tatsache ist, dass man es hier mit einem Fall heterogener Ionisation zu tun hat, bei welchem die bevorzugte Wiedervereinigung eine sehr grosse Rolle spielt.

§ 5. Beschreibung der Messmethode und Apparatur

Die Messungen wurden in sorgfältig gereinigtem Hexan (C_6H_{14}), das zu den am besten isolierenden Flüssigkeiten gehört, durchgeführt. (Bei 19°C beträgt die Dichte Hexans 0,663 g.cm⁻³; die Zähigkeit $\eta=0,00348$ dyn. sec. cm⁻², $\lambda \cong 10^{-19}$ Ω^{-1} . cm⁻¹.)

Die Messmethode wurde in der Weise gewählt, dass eine verhältnismässig kleine Ionenzahl möglichst bald nach der Ionisation, welche auch sehr kurz dauern musste, untersucht werden konnte.

Zu diesem Zweck wurde vom Verfasser die LANGEVINSche (18) Methode der Messung des Wiedervereinigungskoeffizienten gewählt.

Die Apparatur, deren Schema in Fig. 1 dargestellt ist, ist der vom Verfasser bei seinen früheren Messungen der Ionisationsströme in dielektrischen Flüssigkeiten angewandten Anordnung ähnlich (1). Von wichtigeren Abänderungen ist eine Vergrößerung der Empfindlichkeit des Quadrantenelektrometers bis auf 2400 mm/Volt zu erwähnen (die Ladungsempfindlichkeit betrug $1 \text{ mm} = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ El. S. E.}$); ausserdem wurde eine spezielle Bleibende verwendet, die zum Auslösen kurzer Ionisierungsimpulse von der Zeitdauer $t_1 < 0,001$ Sekunden (diese Zeit ist nicht genau bestimmt worden) bis $t_2 = 0,04$ Sekunden diene. Das wichtigste Merkmal dieser Blende war die genaue Reproduzierbarkeit der Bestrahlungszeit der Flüssigkeit, was durch wiederholte Messungen geprüft wurde. Die RÖNTGENstrahlen wurden in einer SEEMANNröhre mit Cu -Antikathode erzeugt, die in den früheren Arbeiten des Verfassers (7) genau beschrieben worden ist. Ausserdem wurde der ebenfalls früher beschriebene (3) Kompensator mit Uranoxyd zur Kompensation des selbständigen Flüssigkeitsstroms angewandt.

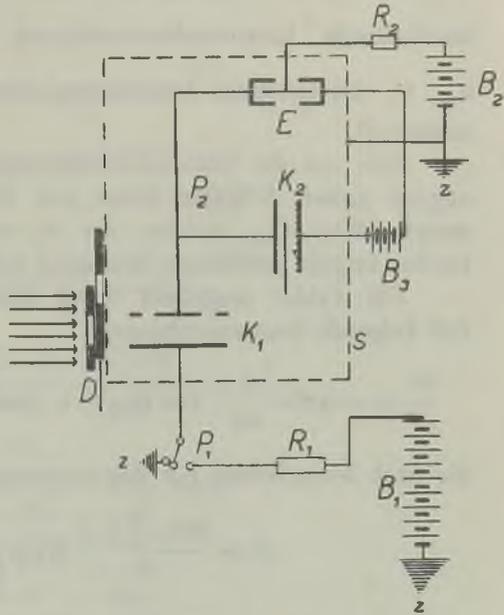


FIG. 1

Allgemeine Apparaturanordnung: K_1 —Flüssigkeitskondensator; E —Quadrantenelektrometer; R_1 —Wasserwiderstand; R_2 —Silitwiderstand; B_1, B_2, B_3 —Trockenbatterien; D —verschiebbarer Bleischirm; P_1 —Umschalter; K_2 —Kompensator; Z —Erde; S —geerdete, aus Zinkblech angefertigte Schutzkammer

Das Prinzip der Messungen bestand darin, dass nach Anlegung der Spannung V an die untere Kondensatorbelegung K_1 , der selbständige Strom derart kompensiert wurde, dass das enterdete Elektrometer keinen Ausschlag aufwies. Die mechanische Inbetriebsetzung der Blende rief einen kurzdauernden Ionisierungsimpuls während der Verschiebung der Öffnung des beweglichen Sektors längs der Öffnung im festen Blendenteil hervor. Die durch den Impuls gebildeten Ionen wurden gleich im elektrischem Felde $E = \frac{V}{d}$, wo d den Elektrodenabstand in cm bedeutet, voneinander getrennt und die Ionen gleichen Vorzeichens (negative Ionen) wurden auf der

mit dem Elektrometer verbundenen Elektrode gesammelt. Der Elektrometerschlag S bildete ein Mass der angesammelten Ionenladung Q .

Indem man die Abhängigkeit $Q = f(E)$ untersuchte, konnte man die während des Durchganges der Ionen innerhalb der Kondensatorenbelege stattfindende Ionenwiedervereinigung messen ($t = \frac{d}{(u_+ + u_-)E}$, wo u_+ , u_- die mittleren Ionenbeweglichkeiten der Ionen beider Vorzeichen bedeuten).

Falls nur die Volumenwiedervereinigung erfolgt, erhält man für genügend grosse E -Werte (etwa 500 Volt/cm in Flüssigkeiten) einen konstanten Wert Q_∞ , welcher der im ersten Augenblick durch den ionisierenden Impuls gebildeten Ionenzahl entspricht.

Für Felder unterhalb dieses Grenzwertes erhält man in demselben Fall folgende Zusammenhänge:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \frac{i}{ed}; \quad i = (u_+ + u_-)enE; \quad \frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \frac{(u_+ + u_-)n}{d} E,$$

die nach Integrierung für die gemessene Ladung den Wert

$$Q = \frac{e(u_+ + u_-)}{\alpha} E \log \left(1 + \frac{Q_\infty}{\frac{e(u_+ + u_-)}{\alpha} E} \right) \quad (13)$$

ergeben, aus dem graphisch oder rechnerisch der Wiedervereinigungskoeffizient ermittelt werden kann.

§ 6. Die Versuchsergebnisse

Der Verfasser hat zwei Messreihen für zwei verschiedene Zeitdauern der Ionisation durchgeführt: $t_1 < 0,001$ Sek. und $t_2 = 0,04$ Sek. In jeder Messreihe wurde die Intensität der ionisierenden Strahlen variiert, indem die Spannung an der RÖNTGENröhre drei bis vier verschiedene Werte zwischen 26,8 KV—5 mA und 40 KV—5 mA annahm. Da schon kleine Schwankungen der RÖNTGENstrahlenintensität grosse Fehler bei den Messungen bedingten, wurde der Konstanz der Spannungen und der Stromintensität in der RÖNTGENröhre spezielle Aufmerksamkeit zugewendet. Die entsprechenden Werte wurden vor jeder Messung genau geprüft und eingestellt.

Ausserdem war die Apparatur immer in ein Selbstregulierungssystem eingesetzt, so dass grössere Schwankungen automatisch beseitigt wurden.

Der Elektrodenabstand der Kondensatorplatten betrug bei den letz-

ten Messungen $d = 0,5 \text{ cm}$. Die einer Trockenbatterie entnommene Spannung reichte höchstens bis 1600 Volt.

Die Versuchsergebnisse einiger Messreihen sind in den Tafeln I und II angegeben, sowie in der Abbildung 2 dargestellt.

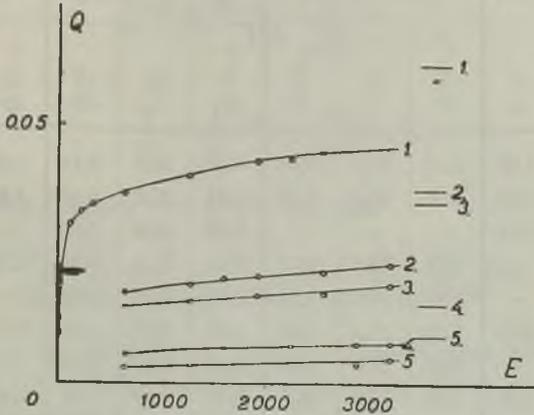


FIG. 2

$Q = f(E)$ Kurven für $t < 0,001 \text{ Sek.}$:

1. bei 40 KV — 5 mA;
2. bei 35 KV — 5 mA;
3. bei 30 KV — 10 mA;
4. bei 30 KV — 5 mA;
5. bei 26,8 KV — 5 mA.

Q - Werte in el. st. E. pro cm^3 , E-Werte in Volt/cm.

Tafel I

Q - Werte für $t_1 < 0,001 \text{ Sek.}$

E	26,8 KV — 5 mA			30 KV — 5 mA			30 KV — 10 mA			35 KV — 5 mA			40 KV — 5 mA		
	$Q \cdot 10^{-3}$	$1/Q$	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-3}$	$1/Q$	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-2}$	$1/Q$	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-2}$	$1/Q$	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-2}$	$1/Q$	Q/Q_0
640	2,94	340	0,33	5,88	170	0,395	1,47	68,0	0,43	1,73	57,8	0,46	3,64	27,5	0,558
1280	3,32	302	0,37	6,57	152	0,44	1,58	63,2	0,46	1,90	52,5	0,51	4,00	25,0	0,61
1600	—	—	—	6,75	148	0,45	—	—	—	2,01	49,8	0,54	—	—	—
1920	—	—	—	—	—	—	1,68	59,5	0,49	2,05	48,8	0,55	4,26	23,5	0,65
2240	—	—	—	7,34	136	0,49	—	—	—	—	—	—	4,31	23,1	0,66
2560	—	—	—	—	—	—	1,71	58,4	0,50	2,12	47,2	0,57	4,43	22,5	0,68
2880	3,87	253	0,44	7,85	127	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3200	4,05	246	0,46	7,90	126	0,53	1,86	53,5	0,54	2,28	43,8	0,62	4,52	22,1	0,69
∞	8,9	112	1,00	14,9	67	1,00	3,44	29,0	1,00	3,72	27,0	1,00	6,65	15,0	1,00

Tafel II
Q - Werte für $t_2 = 0,04$ Sek.

<i>E</i>	26,8 KV—5 mA			30 KV—5 mA			30 KV—10 mA			35 KV—5 mA		
	$Q \cdot 10^{-3}$	i/Q	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-2}$	i/Q	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-2}$	i/Q	Q/Q_0	$Q \cdot 10^{-2}$	i/Q	Q/Q_0
640	8,35	120	0,29	2,12	47,2	0,44	3,92	25,5	0,44	5,00	20,0	0,51
1280	9,40	106	0,33	2,36	42,4	0,50	4,31	23,2	0,48	5,38	18,6	0,55
1600	9,80	102	0,34	—	—	—	4,48	22,3	0,50	—	—	—
1920	—	—	—	2,52	39,6	0,53	4,68	21,4	0,52	5,78	17,3	0,59
2240	—	—	—	2,56	39,0	0,54	4,78	20,8	0,53	—	—	—
2560	10,9	91	0,38	2,62	38,4	0,55	4,95	20,2	0,55	6,12	16,3	0,62
2880	—	—	—	2,66	37,6	0,56	5,00	20,0	0,56	—	—	—
3200	11,5	87	0,40	2,75	36,3	0,58	5,22	19,2	0,59	6,25	16,0	0,64
∞	25,0	40	1,00	4,72	21,2	1,00	8,92	11,2	1,00	9,85	10,2	1,00

Wie ersichtlich, nimmt für kleine Feldstärken E die Dichte der angesammelten Ladung Q sehr schnell zu, bis zu einem gewissen Feldwert, der dem Anfang des Sättigungsbereiches bei Einwirkung der Volumenwiedervereinigung allein entspricht.

In den untersuchten Fällen sieht man eine deutliche Zunahme von Q bei grösseren Feldstärken, die dadurch bedingt ist, dass eine immer grössere Ionenzahl aus dem Wirkungsbereich der speziellen Wiedervereinigungsarten entfernt wird.

Die Funktionen $Q = f(E)$ haben einen ähnlichen Verlauf, wie die in einer früheren Arbeit vom Verfasser (1) in ähnlichen Versuchsbedingungen (aber bei konstanter Ionisierung durch RÖNTGENstrahlen) untersuchten Stromspannungscharakteristiken $i = f(E)$. Die stetige Zunahme der Sättigung erfolgte damals bis zu den höchsten erreichbaren Feldstärken von der Grössenordnung 17.000 Volt/cm.

Um zu entscheiden, ob und welcher von den in § 3 skizzierten theoretischen Fällen am besten die erwähnten experimentellen Ergebnisse erklären kann, muss die allgemeinste Formel (12) angewendet werden, in der beide Fälle, die Gruppen- und die Kolonnenwiedervereinigung, berücksichtigt worden sind.

Indem man annimmt, dass das Verhältnis der bei einer gegebenen Feldstärke E (im Sättigungsbereich) gesammelten Ladung Q zu der anfänglich durch Ionisation erzeugten Ladung Q_0 durch den Quotienten aus der mittleren linearen, schliesslich durch das Feld E aus der Kolonne ausge-

fangenen, Ionenzahl N zur mittleren linearen, durch die Ionisation gebildeten, Ionenzahl N_0 ausgedrückt werden kann, erhält man aus (12)

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{N}{N_0} = \frac{\frac{\nu}{\nu_0}}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) f(x)}$$

oder

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} \left(\frac{\nu_0}{\nu} + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} f(x) \right),$$

und mit Berücksichtigung von (11a) hat man

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0} \frac{\alpha \nu_0}{8\pi^{3/2} b D} P(x) + \frac{1}{Q_0} \frac{\alpha N_0}{8\pi D} f(x). \quad (14)$$

Wir wollen nun die Fälle der Gruppen- und Kolonnenionisation einzeln betrachten, um zu prüfen, ob nicht einer von ihnen zur Deutung der Versuchsergebnisse genügt.

Wenn man die Funktionen $\frac{1}{Q} = \Phi_1[P(x)]$ und $\frac{1}{Q} = \Phi_2[f(x)]$ im Koordinatensystem (y, z) (wo $z = f(x)$ oder $P(x)$) für x -Werte, die den gegebenen Feldwerten entsprechen, graphisch darstellt, so erhält man im Fall eines deutlichen Überwiegens eines der zwei Ionisationsbilder geradlinige Kurven. Die Funktionen sind dann von Typus $y = a + cz$, wo $a = \frac{1}{Q_0}$ bedeutet. Aus

den Geraden kann man das Verhältnis $\frac{c}{a}$ berechnen, welcher die Koeffizienten

$\frac{\alpha \nu_0}{8\pi^{3/2} b D}$ resp. $\frac{\alpha N_0}{8\pi D}$ ergibt. Der erste soll nach LEA unabhängig von der

Intensität der ionisierenden Strahlen sein, da α , b und D das ionisierte Medium charakterisieren und ν_0 die in der Gruppe durch sekundäre δ -Strahlen gebildete Zahl der Ionenpaare bedeutet, wobei die Energie der δ -Strahlen von der Energie der primären ionisierenden Strahlen unabhängig ist. Der zweite Koeffizient dagegen enthält die Grösse N_0 — also die mittlere lineare Ionendichte, die merkbar von der Energie der ionisierenden Teilchen abhängt. Auf diese Weise kann man die Wirkung dieser beiden Ionisationsprozesse im besprochenen experimentellen Fall abschätzen.

In der jetzigen Form der Gleichungen (8) oder (14) muss man nur noch die von dem anfänglichen Durchmesser der Gruppe oder Kolonne direkt abhängige Grösse b beliebig wählen. Die Werte ν_0 oder N_0 erhält man aus den experimentellen Daten. G. JAFFÉ (15) musste bei der experimentellen Prüfung seiner Theorie noch N_0 beliebig wählen, mit Rücksicht

auf die schwer direkt prüfbare Form seiner Gleichungen, so dass die Übereinstimmung mit den Versuchen nur angenähert abgeschätzt werden konnte.

Was den Wert b anbetrifft, muss man sagen, dass er leider nicht genau bekannt ist. Man weiss, dass er von der Entfernung des Elektrons von seinem Mutterteilchen vor der Bildung eines negativen Ions abhängig ist. Dieser Abstand ist von der Grössenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} cm in der Luft von Atmosphärendruck und nimmt im Gas umgekehrt proportional mit dem Druck ab. Für Hexan, dessen Dichte 0,663 beträgt, ist dieser Wert von der Grössenordnung $1,9 \cdot 10^{-6}$ bis $19 \cdot 10^{-6}$ cm . JAFFÉ hat $b = 4,7 \cdot 10^{-7}$ cm angenommen, der Verfasser versuchte einige Werte und wählte schliesslich $b = 2 \cdot 10^{-6}$ cm .

Eine merkbare Änderung von b hat einen starken Einfluss auf $f(x)$, was jedoch eine verhältnismässig kleine Änderung von Q_0 und N_0 bedingt und die grundsätzlichen Verhältnisse dieser Grössen bei verschiedenen Intensitäten der ionisierenden Strahlen nicht beeinflusst.

Im Fall der Ionisierung durch RÖNTGEN- und γ -Strahlen muss man noch die Tatsache beachten, dass die Bahnen der ionisierenden Elektronen verschiedene Winkel φ mit der Feldrichtung bilden, so dass $E \sin \varphi$ anstatt E zu setzen ist. Den Mittelwert von $\sin \varphi$ nehmen wir mit JAFFÉ gleich $\frac{\pi}{4}$ an.

Auf diese Weise kann man für jeden E -Wert den entsprechenden Wert von x bestimmen. Die Werte von $f(x)$ kann man direkt den Tafeln von ZANSTRA (21) (siehe Fig. 10) entnehmen, $P(x)$ berechnet man nach der Formel (11a); man bestimmt es aus dem von LEA (19) angegebenen Diagramm für kleine Werte von \sqrt{x} .

In Fig. 3a, 3b sind die Funktionen $\frac{1}{Q} = \Phi_2[f(x)]$ für beide Messreihen graphisch dargestellt.

Wie man sieht, stellen diese Funktionen für Felder von 640—3200 $Volt/cm$ genügend genau Gerade dar, für kleinere Felder gehen sie in stark nach oben umbiegende Kurven über, was einem zusätzlichen Verlust der Ionenzahl infolge von Volumenwiedervereinigung entspricht.

Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt den Wert $a = \frac{1}{Q_0}$, der Neigungswinkel der Geraden ist durch den Wert $c = \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \frac{1}{Q_0}$ gegeben.

In der Tafel III und den Figuren 4, 5 und 6 sind die Werte dieser Konstanten für verschiedene Intensitäten der ionisierenden Strahlen angeführt. Wie man ersieht, erfolgt die Änderung dieser Grössen mit der Änderung der Intensität der ionisierenden Strahlen für beide Messreihen ganz regelmässig.

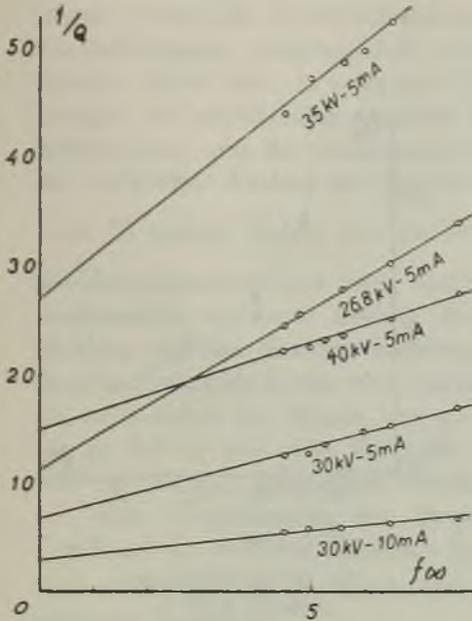


FIG. 3a

Funktionen $\frac{1}{Q} = \Phi_2[f(x)]$
für $t_1 < 0,001$ Sek.

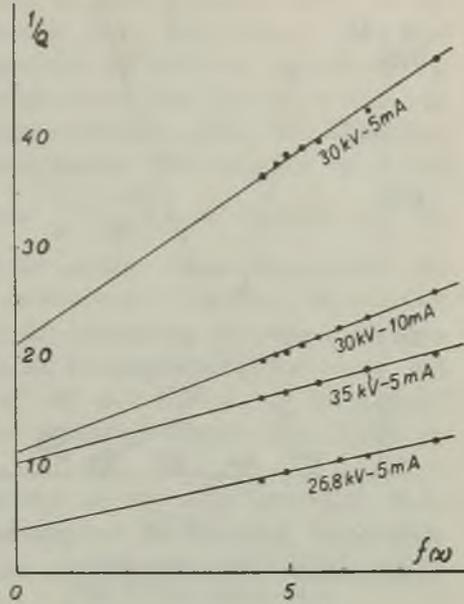


FIG. 3b

Funktionen $\frac{1}{Q} = \Phi_2[f(x)]$
für $t_2 = 0,04$ Sek.

$\frac{1}{Q}$ Werte für 26,8 kV—5 mA sind 10-fach verkleinert.

Tafel III

	26,8 KV—5 mA		30 KV—5 mA		30 KV—10 mA		35 KV—5 mA		40 KV—5 mA
	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1
$1/Q_0$	112	40	67	21,2	29	11,2	27	10,1	15
Q_0	0,0089	0,025	0,0149	0,0472	0,0344	0,0892	0,0372	0,0985	0,0665
c	29,6	10,4	13,6	3,4	5,4	1,86	3,95	1,32	1,6
ca	0,264	0,26	0,204	0,161	0,186	0,16	0,146	0,131	0,106
$\bar{N}_0 \cdot 10^{-4}$	9,2	9,1	7,12	5,61	6,5	5,6	5,1	4,58	3,32

Die graphischen Darstellungen von $\frac{1}{Q} = \Phi_1[P(x)]$ weichen merkbar von Geraden für b -Werte von der Grössenordnung $2 \cdot 10^{-6}$ cm ab. Die

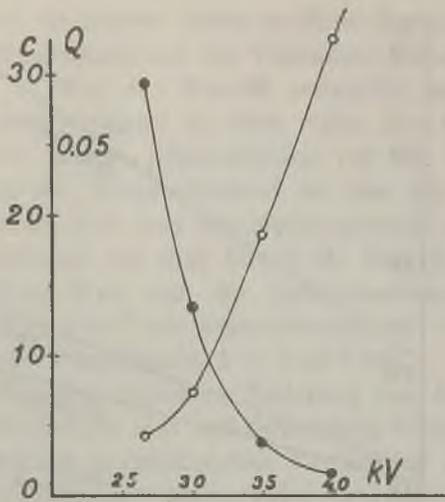


FIG. 4

- Funktionen $c = f(kV)$
- Funktionen $Q_0 = f(kV)$

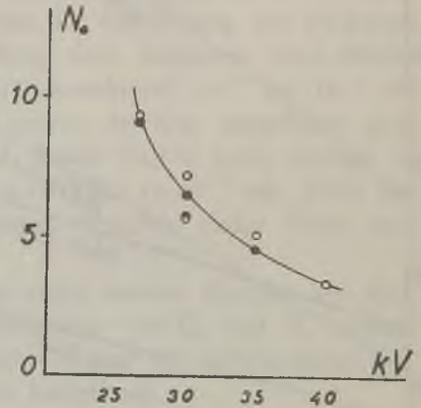


FIG. 5

- $N_0 \cdot 10^{-4} = f(kV)$ -Kurve
- für t_2 ; ○ für t_1

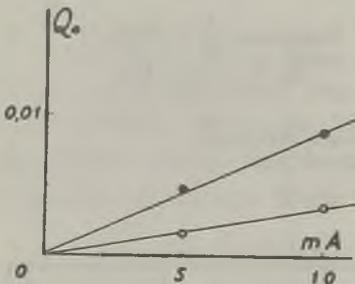


FIG. 6

Q_0 -Werte als Funktion der Stromintensität in der RÖNTGENröhre

Ionendichte nimmt in Wirklichkeit viel stärker zu, als dies nach der Theorie der Gruppenionisation erfolgen sollte. Eine merkbare Zunahme von b führt zwar zu linearen Gleichungen, da die Funktion $P(x)$ für grosse E -Werte ähnlich wie $f(x)$ verläuft, aber die erhaltenen Werte von ca sind merklich von der Intensität der Ionisationsstrahlen abhängig, was mit den Annahmen der Gruppenionisationstheorie im Widerspruch steht. Im Falle, wenn b sehr gross ist, sind übrigens die Abstände der zu verschiedenen Gruppen gehörenden

Ionen von derselben Grössenordnung oder sogar kleiner, als die Entfernungen der Ionen innerhalb einer Gruppe, mit Rücksicht auf die grosse lineare Ionendichte in dielektrischen Flüssigkeiten.

Aus der Zusammenstellung dieser zwei Fälle schliesse ich, dass sich das Fehlen des Sättigungsstromes bei grossen Feldstärken in dielektrischen Flüssigkeiten auch im Fall der Ionisierung durch RÖNTGENstrahlen durch die spezielle Wiedervereinigung befriedigend deuten lässt. Die Wiedervereinigung erfolgt entlang äusserst kurzer Kolonnen von Ionenpaaren, die aus COMPTON- und Photoelektronen bestehen. Für die angewandten Wellen-

längen treten die COMPTONElektronen in viel grösserer Zahl, als die Photoelektronen, hauptsächlich senkrecht zur Feldrichtung, auf. Ihre Energie reicht bis zu mehreren Tausenden eV und ist angenähert der Energie der einfallenden Quanten proportional. Die Kurven, welche die Abhängigkeit von der Strahlungsintensität darstellen, geben im Allgemeinen den wirklichen Verlauf der Erscheinung wieder. Wie man aus Fig. 4 und Tafel III ersieht, ändert sich die Grösse $\frac{c}{a} = \frac{\alpha N_0}{8\pi D}$ sehr deutlich mit der

Strahlungsintensität und zwar nimmt die mittlere lineare Ionendichte mit zunehmender mittlerer Energie der ionisierenden Teilchen ab, was im Einklang mit den direkten Messungen des Ionisierungsvermögens der Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Energie ist. Im gegebenen Falle ändert sich die Ionendichte im Hexan von $9,2 \cdot 10^4$ für $26,8 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$ bis $3,32 \cdot 10^4$ für $40 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$, was für Luft von normalem Druck einer Änderung von 179 bis 64,5 entsprechen würde.

Eine Vergrößerung der Stromstärke in der RÖNTGENröhre (von 5 mA auf 10 mA) bei derselben Spannung (30 KV) bedingt keine deutliche Änderung der \bar{N}_0 -Werte, was die oben angeführten Anschauungen recht gut bestätigt.

Die Anfangswerte der gebildeten Ladung sind mit horizontalen Linien rechts in Fig. 2 eingezeichnet. Wie man ersieht, erreichen sie einen zweifach höheren Wert als die bei Feldern von der Grössenordnung $2000 - 3000 \text{ Volt/cm}$ erhaltenen Q -Werte.

In Fig. 7 befinden sich die Q/Q_0 -Werte, die den „Sättigungsgrad“ für verschiedene Felder darstellen.

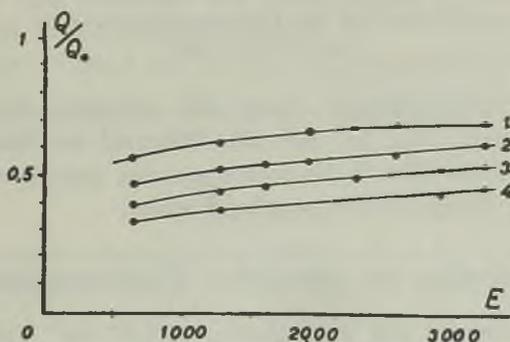


FIG. 7

$Q/Q_0 = f(E)$ Kurven ($E \text{ Volt/cm}$) für $t_1 < 0,001 \text{ Sek.}$
und bei:

1. $40 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$;
2. $35 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$;
3. $30 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$;
4. $26,8 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$.

Wie ersichtlich, sinkt der Sättigungsgrad schnell mit abfallender Spannung an der RÖNTGENRöhre, d. h. mit abnehmender mittlerer Energie der ionisierenden Elektronen. Dies geschieht deshalb, weil die lineare Ionisation zunimmt, wodurch der Abstand der Nachbarionenpaare längs der Kolonne kleiner wird und die Wiedervereinigung zunimmt.

Um festzustellen, welche Rolle in diesen Untersuchungen die Oberflächenwirkungen spielen (Ionisation durch Photoelektronen aus den Kondensatorelektroden, Ionendiffusion und -Adsorption) habe ich einige Messungen für drei verschiedene Elektrodenabstände bei konstanter RÖNTGENstrahlenintensität durchgeführt.

Die Funktion $Q'_0 = f(d)$ ist in Fig. 8 dargestellt, wobei Q'_0 in diesem Fall die Oberflächendichte der angesammelten Ladung bedeutet, also von d abhängig ist.

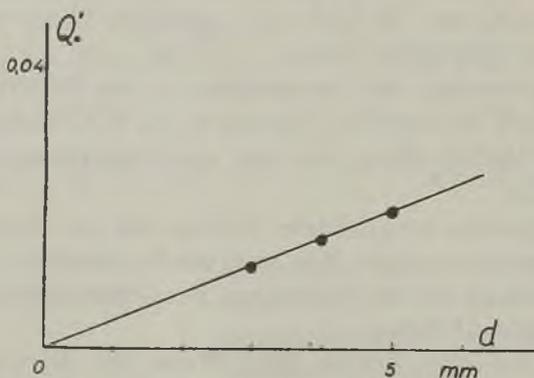


FIG. 8

Abhängigkeit der Q'_0 -Werte von den Elektrodenabständen d bei $35 \text{ KV} - 5 \text{ mA}$
für $t_1 < 0,001 \text{ Sek.}$

Aus diesen Untersuchungen kann man schliessen, dass für den Elektrodenabstand $d = 0,5 \text{ cm}$, bei dem die Mehrzahl der Messungen durchgeführt worden ist, die Oberflächenstörungen eine ganz geringfügige Rolle spielen und ruhig vernachlässigt werden können.

§ 7. Einfluss der räumlichen Wiedervereinigung

Da das Hauptziel der vorliegenden Arbeit die Untersuchung der speziellen Wiedervereinigung war, trachtete man danach, den Einfluss der räumlichen Wiedervereinigung möglichst herabzusetzen.

Zu diesem Zweck musste die Dauer der Ionisierungsimpulse möglichst kurz und die Intensität der ionisierenden Strahlen möglichst klein gewählt werden. Diese Bedingungen waren durch die Empfindlichkeit der Apparatur, die schon aufs höchste gesteigert war, eingeschränkt.

Eine weitere Herabsetzung der gebildeten Ionenzahl ergab bereits zu kleine Werte der gemessenen Ladung, was grosse experimentelle Fehler bedingte.

Der Einfluss der räumlichen Wiedervereinigung konnte im untersuchten Spannungsbereich grob auf analoge Weise, wie dies CLAY (9) für Gase getan hat, abgeschätzt werden und zwar kann man, wenn der Strom i , der bei einer gegebenen Spannung V an den Kondensatorplatten durch die Flüssigkeit fließt, und der Sättigungsstrom I bekannt sind, angenähert die Ionendichte n im Strom i bestimmen.

Bekanntlich ist im Gleichgewichtszustand $i = nFve$, wo n die räumliche Ionendichte, e die Ionenladung, $v = Eu$ die Geschwindigkeit des Ions im Felde $E = \frac{V}{d}$, u die Ionenbeweglichkeit, F die Oberfläche der Auf- fangelektrode und d den Elektrodenabstand bezeichnen. Der Sättigungsstrom beträgt $I = qdFe$, wo q die Zahl der im Kubikcentimeter in einer Sekunde gebildeten Ionen ist.

Aus dem Verhältnis $\frac{i}{I} = \frac{nv}{qd} = a$ kann man $n = \frac{aqd^2}{uV}$ bestimmen und daraus den Bruchteil der während einer Sekunde durch die räumliche Wiedervereinigung verlorengegangenen Ionen finden:

$$\frac{\Delta n}{n} = an = \frac{a \cdot d^2}{u} \cdot \frac{a \cdot q}{V}.$$

Der erste Faktor ist bei den gegebenen Versuchsbedingungen konstant (im behandelten Fall beträgt er 750), der zweite ändert sich in Abhängigkeit von der Intensität der ionisierenden Strahlen und von der Spannung an den Kondensatorbelegungen.

In der Tafel IV sind die aus den experimentellen Daten berechneten Zahlenwerte des Quotienten $\frac{\Delta n}{n}$ für die Spannungen V von 320 bis 1600 Volt angeführt.

Tafel IV

	40 KV—5 mA	35 KV—5 mA	30 KV—10 mA	30 KV—5 mA
$t_1 < 0,001$ Sek.	von 6,5 bis 2	—	von 3,24 bis 1	von 1,9 bis 0,3
$t_2 = 0,04$ Sek.	—	von 19 bis 3	von 9,7 bis 25	von 4,5 bis 1,3

Wie ersichtlich, erreicht im Fall von kurzen Ionisierungsimpulsen t_1 der Einfluss der räumlichen Wiedervereinigung in den ungünstigsten Bedingungen den Wert 6,5%, im Allgemeinen schwankt er zwischen 1 und 3%.

Bei länger dauernden Ionisierungsimpulsen t_2 kann dieser Einfluss bei grösster Intensität der ionisierenden Strahlen für mittlere Feldstärken bis zu 19% betragen, jedoch in der Mehrzahl der Fälle ergibt er sich zu etwa 5%.

Da ich hauptsächlich die erste Messreihe (bei kurzen Ionisierungsimpulsen) verwendete, spielte die Volumenwiedervereinigung keine Rolle und konnte vernachlässigt werden.

Jedoch unabhängig von der Hauptmessreihe, die bei Feldstärken von 320 Volt/cm bis 3200 Volt/cm ausgeführt worden ist, machte ich noch einige Versuche bei Feldstärken bis zu 6 Volt/cm, um den Einfluss der räumlichen Wiedervereinigung in dem Bereich, wo letztere eine entscheidende Rolle spielt, zu untersuchen.

Wie aus den Betrachtungen im § 4 hervorgeht, diente die bei den Messungen angewandte Methode von LANGEVIN grundsätzlich zur Bestimmung des Wiedervereinigungskoeffizienten. Im Falle der homogenen Ionisation erhält man im Feldbereich unterhalb des Sättigungswertes für die gesammelte Ladung Q den Ausdruck aus der Formel (13) wo Q_∞ die am Anfang gebildete, gleichförmige Ionendichte bedeutet. Für E -Werte, bei denen $\frac{\alpha Q_\infty}{e(u_+ + u_-)} < 1$ ist, kann man diesen Ausdruck mittels der

Reihenentwicklung $\log(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2$ (für $-1 < x < 1$) in der Form

$$Q = Q_\infty \left(1 - \frac{\alpha Q_\infty}{2e(u_+ + u_-)E} \right) \quad (15)$$

darstellen.

Dies ergibt für genügend grosse Werte von E : $Q = Q_\infty$. Im untersuchten Fall bildet der der gleichförmig verteilten Anfangsdichte der Ionen entsprechende Endwert Q_∞ einen Bruchteil der durch die Ionisation entstehenden Ionenladung Q_0 , die dann durch die spezielle Wiedervereinigung herabgesetzt wird.

Q_∞ kann man auf zweierlei Weise bestimmen: erstens aus der Charakteristik $Q = f(E)$ für Feldstärken, bei denen im Fall homogener Ionisation Sättigung vorhanden sein sollte, und zweitens aus der graphischen Darstellung der Funktion $Q = f_1\left(\frac{1}{E}\right)$ für Feldstärken, bei denen die Reihenentwicklung (15) anwendbar ist. Im letzteren Fall kann man gleichzeitig aus der Neigung der Geraden den Wiedervereinigungskoeffizienten α finden, wenn Q_∞ und die Summe der Ionenbeweglichkeiten $u_+ + u_-$ bekannt sind. Leider ist in praktischen Fällen der Feldbereich, in dem die Funktion

eine Gerade ist, sehr klein und umfasst eine geringe Zahl von experimentellen Punkten (3, 4), da für grössere Feldstärken die bevorzugte Wiedervereinigung eine grössere Rolle spielt, für kleinere dagegen die Reihentwicklung nicht anwendbar ist. Trotzdem können in diesen beiden Fällen die Werte von Q_∞ und der Koeffizient α auf diese Weise abgeschätzt werden. Die Richtigkeit der Abschätzung kann man dann schon genau durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den aus der Formel (15) nach Einsetzung von Q_∞ und α berechneten Werten von Q prüfen.

Auf diese Weise wurden von nur für 40 KV—5 mA, $Q_\infty = 0,036$ El. st. E./cm³ und für 30 KV—5 mA, $Q_\infty = 0,020$ und $\alpha = 1,54$ gefunden, was in gutem Einklang mit dem früher (4) erhaltenen Wert $\alpha = 1,5$ steht.

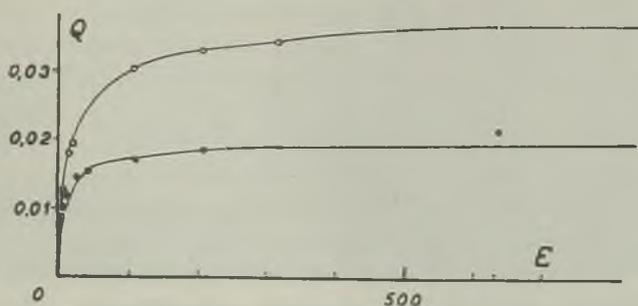


FIG. 9

Theoretische Kurven $Q=f(E)$ gemäss Formel (15) und experimentelle Punkte:

- bei 30 KV—5 mA für $t_1 = 0,04$ Sek.
- bei 40 KV—5 mA für $t_2 < 0,001$ Sek.

In Fig. 9 sind für diese beiden Fälle und die oben angeführten Werte von Q_∞ und α die theoretischen Kurven gemäss Formel (15) dargestellt. Die experimentellen Punkte sind eingezeichnet.

Wie man ersieht, ist die Übereinstimmung recht gut, was darauf hinweist, dass in diesem Feldbereich hauptsächlich die räumliche Wiedervereinigung wirksam ist, wobei für grösseren Ionendichten ihr Einfluss weiter reicht, als bei kleineren Dichten. Gleichzeitig wird durch diese Übereinstimmung der früher auf ganz anderem Weg vom Verfasser gefundene Wert des Wiedervereinigungskoeffizienten bestätigt.

Herrn Prof. Cz. BIAŁOBRZESKI spreche ich für seine wertvollen Ratschläge und Hinweise, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilt hat, meinen besten Dank aus.

Gleichzeitig danke ich Frl. Mag. H. JURASZYNSKA für ihre Hilfe bei der Zusammenstellung der Versuchsanordnung und bei den ersten Vorversuchen.

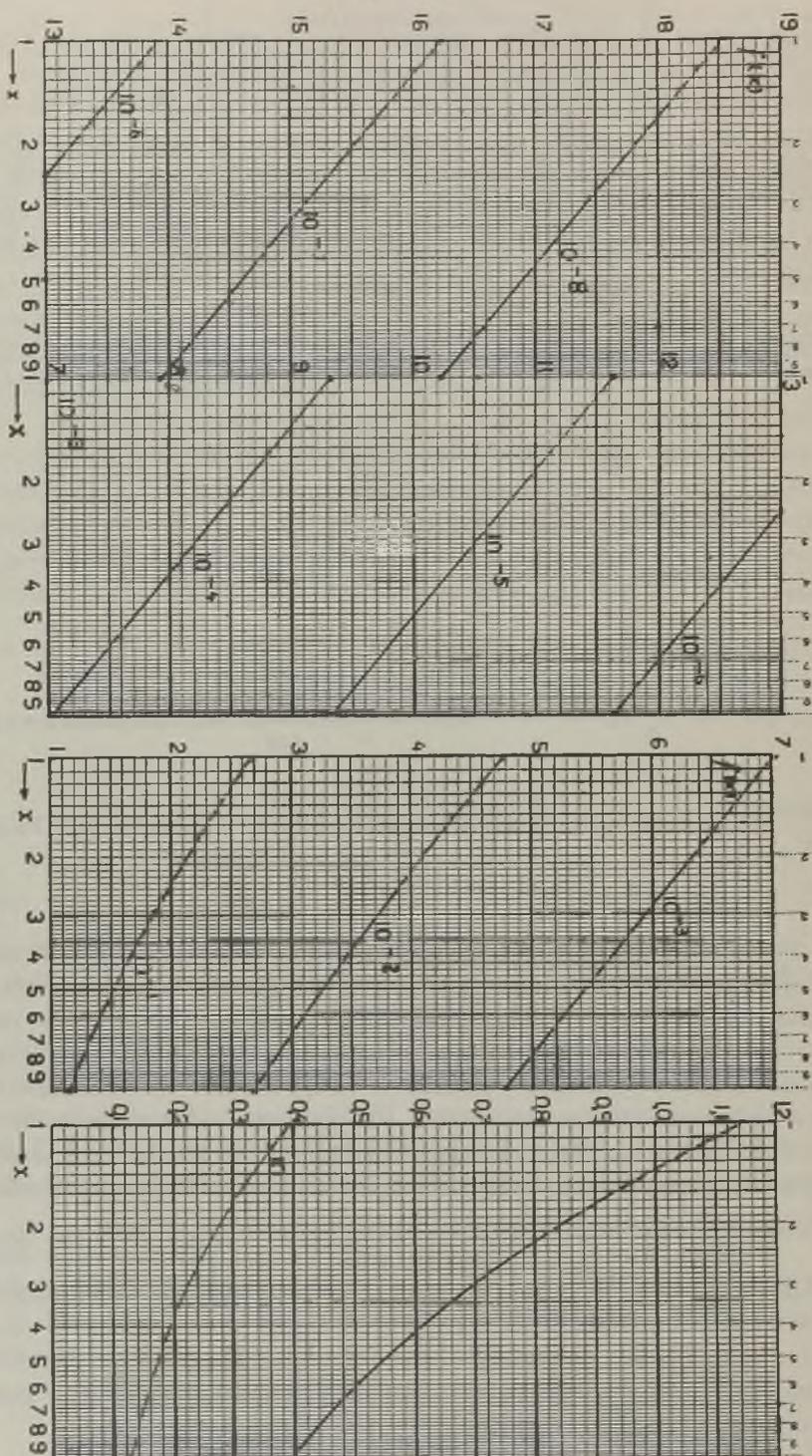


FIG. 10.

$f(x) = e^x \frac{\pi}{2} H_0^{(1)}(ix)$ für x von 10^{-8} bis 12 (ZANSTRBA, H.: *Physica* **2**, 817 (1935))

Streszczenie

Jednym z najważniejszych przejawów oddziaływania rekombinacji specjalnego typu jest obserwowany w pomiarach z komorami jonizacyjnymi fakt występowania braku nasycenia prądu nawet przy dużych wartościach natężenia pola elektrycznego.

Efekt ten rośnie silnie ze wzrostem ciśnienia gazu w komorze jonizacyjnej (szczególnie przy małym natężeniu promieniowania jonizującego), a już bardzo wybitnie zaznacza się, gdy komora wypełniona jest dokładnie oczyszczonym dielektrykiem ciekłym.

W niektórych przypadkach wartości prądu jonizacyjnego mierzone w obszarze pozornego nasycenia mogą stanowić zaledwie 40—60% wartości rzeczywistego prądu nasycenia.

Wpływ rekombinacji specjalnego typu zaznacza się również w bardzo dużym stopniu nawet w gazach pod niewielkimi ciśnieniami (np. w komorze WILSONA) w przypadku jonizacji pojedynczymi cząsteczkami ciężkimi.

W pracy niniejszej autor zbadał dwie możliwe hipotezy teoretyczne, dotyczące działania rekombinacji tego typu w przypadku jonizacji promieniami RÖNTGENA, mianowicie hipotezę G. JAFFÉGO jonizacji kolumnowej i hipotezę D. E. LEA jonizacji w grupach kulistych przez bardzo miękkie elektrony wtórne.

Wyniki doświadczalne wskazują wyraźnie na słuszność hipotezy pierwszej. Wobec tego należy przypuszczać, że jonizacja cieczy naświetlanej promieniami RÖNTGENA zachodzi głównie wzdłuż odcinków dróg elektronów COMPTONOWSKICH i fotoelektronów w postaci małych i wąskich kolumnenek, złożonych z par jonów przeciwnego znaku. Ze względu na małe odległości między jonami rekombinacja wyróżniona gra rolę bardzo dużą w pierwszych chwilach po jonizacji i trzeba by bardzo silnych pól elektrycznych rzędu 10^8 woltów/cm, ażeby osiągnąć całkowity prąd nasycenia.

Literaturverzeichnis

1. ADAMCZEWSKI, I.: *Acta Phys. Polon.* **3**, 235 (1934).
2. " " *Nature* **137**, 994 (1934).
3. ADAMCZEWSKI, I. und BIAŁOBRZESKI, C.: *Bull. de l'Acad. Polon.* (A), 120 (1935).
4. ADAMCZEWSKI, I.: *Acta Phys. Polon.* **8**, 31 (1939).
5. CLAY, J.: *Physica* **4**, 645 (1937).
6. CLAY, J. und v. KLEEF, G.: *Physica* **4**, 651 (1937).

7. CLAY, J.: *Proc. Amsterdam* **40**, 7 (1937).
8. " " " " **40**, 10 (1937).
9. " " *Phys. Rev.* **52**, 13 (1937).
10. COMPTON, A. H., BENNETT, R. O. and STEARNS, J. C.: *Phys. Rev.* **39**, 873 (1932).
11. GARDNER, M. E.: *Phys. Rev.* **53**, 75 (1938).
12. GROSS, B.: *ZS. für Phys.* **78**, 271 (1932).
13. " " " " " **80**, 125 (1933).
14. HARPER, W. R.: *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **29**, 149 (1933).
15. JAFFÉ, G.: *Ann. der Phys.* **42**, 303 (1913).
16. " " *Phys. ZS.* **30**, 849 (1929).
17. KRAUS, P.: *Ann. der Phys.* **29**, 449 (1937).
18. LANGEVIN, P.: *Ann. de chim. phys.* **28**, 433 (1903).
19. LEA, D. E.: *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **30**, 80 (1934).
20. THOMSON, J. J. and RUTHERFORD, E.: *Phil. Mag.* **42**, 392 (1896).
21. ZANSTRA, H.: *Physica* **2**, 817 (1935).

Bemerkung zu meiner Abhandlung: „Über die wellenmechanische Behandlung der Linienverbreiterung II“ *

*Uwagi do mojej pracy: „O zastosowaniu mechaniki falowej do teorii rozszerzenia linii widmowych II” **

Von A. JABŁŃSKI, Wilno, II Physikalisches Institut der Stefan BATORY Universität

(Eingegangen am 12. Juni 1939)

Es wurde eine Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie auf die Linienverbreiterung angegeben. Diese Bedingung ist desto besser erfüllt, je kleiner die reduzierte Masse und die Wechselwirkung der Stosspartner und je höher die Temperatur des Gases ist. Wie in der im Titel angeführten Arbeit gezeigt worden ist, ergibt die Störungstheorie die Dispersionsform für die druckverbreiterten Linien. Da die erwähnte Bedingung in den bis jetzt untersuchten Fällen nicht genügend gut erfüllt ist, so ist nicht zu erwarten, dass die beobachteten Formen der druckverbreiterten Linien eine Dispersionsverteilung aufweisen mögen. Die Abweichungen von der Dispersionsverteilung müssen um so grösser sein, je grösser die reduzierte Masse und je stärker die Wechselwirkung des strahlenden und des Störatoms ist. Die beobachtete Dispersionsform einiger durch artgleiche Störatome verbreiterten Linien lässt sich, ohne Zuhilfenahme der Störungs- bzw. Stossdämpfungstheorie, einfach als bei Dipolkräften auftretende Häufigkeitsverteilung deuten.

Wie in der im Titel angeführten Arbeit (2) (in der Folge als II zitiert) gezeigt wurde, bildet die Dispersionsverteilung eine der Grenzformen der druckverbreiterten Spektrallinien, welche sich aus der wellenmechanischen Linienverbreiterungstheorie ergeben. Die Dispersionsform ergibt sich nämlich, wenn die Kernbewegungseigenfunktionen, die zu den beiden kombinierenden Elektronenzuständen des strahlenden Atoms gehören, so wenig voneinander verschieden sind, dass die zu dem

* Siehe Literaturverzeichnis (2). Die Kenntnis dieser Arbeit sowie der Arbeit I (1) wird hier vorausgesetzt.

einen Elektronenzustand gehörenden Kernbewegungseigenfunktionen als gestörte Kernbewegungseigenfunktionen des anderen Elektronenzustandes betrachtet werden dürfen. Das Kriterium für die Zulässigkeit der Anwendung dieses Verfahrens lautet (vgl. II, (7), S. 198):

$$d' \ll q \text{ oder } \frac{d'}{q} \ll 1, \quad (1)$$

wo $q = |E_{n\pm 1} - E_n|$ die Energiedifferenz der benachbarten Kernbewegungsniveaus und

$$d' \approx d_{nn'} = \int_0^R G_n(r) U(r) G_{n'}(r) dr \quad (2)$$

ist. $G(r)$ sind die mit r multiplizierten radialen Kernbewegungseigenfunktionen,

$$U(r) = V'(r) - V(r) \quad (3)$$

ist die Differenz der beiden zu den kombinierenden Elektronenzuständen gehörenden potentiellen Energien als Funktion des Abstandes des Störatoms vom Strahler, und R der Gefäßradius. (Es werden hier stets die in I und II eingeführten Bezeichnungen benutzt.) In der vorliegenden Notiz möchten wir prüfen, inwieweit die Bedingung (1) in praktisch vorkommenden Fällen tatsächlich realisiert ist, d. h. inwieweit die Störungstheorie zur Berechnung der wirklichen Intensitätsverteilung für bestimmte Fälle anwendbar ist. Es ist zu erwarten, dass die Abweichungen der Linienform von der Dispersionsverteilung desto ausgeprägter sein werden, je weiter die wirklichen Verhältnisse von denjenigen, welche durch die Bedingung (1) dargestellt werden, entfernt sind.

Falls die radialen Kernbewegungsquantenzahlen n' und n die Bedingung

$$|n' - n| \ll n \quad (4)$$

erfüllen, ist der Verlauf der beiden Funktionen $G_n(r)$ und $G_{n'}(r)$ innerhalb des Bereiches, in welchem $U(r)$ merklich von Null verschieden ist, sehr wenig voneinander verschieden. Es genügt daher für unsere Zwecke $G_n(r) \approx G_{n'}(r)$ zu setzen. Statt (2) bekommen wir

$$d_{nn'} \approx \int_{\rho}^R G_n^2(r) U(r) dr = \int_{\rho}^R G_n^2(r) U(r) dr, \quad (5)$$

wo ρ den Abstand des klassischen Umkehrpunktes (also praktisch das Stossparameter) bezeichnet. Für $r < \rho$ darf $G(r)$ in erster Näherung gleich

Null gesetzt werden (wegen des schnellen exponentiellen Abfalls der Eigenfunktion für $r < \rho$).

Ersetzen wir ausserdem $G^2(r)$ durch seinen Mittelwert (vgl. I, (29) und (30))

$$\overline{G^2(r)} = \frac{1}{R} \quad (6)$$

(dies reicht wohl für Abschätzungszwecke bei genügend kurzer de BROGLIE-Wellenlänge aus), so bekommen wir statt (5)

$$d' \approx \frac{1}{R} \int_{\rho}^R U(r) dr, \quad (7)$$

also eine von den Indizes n' und n unabhängige Grösse (deswegen können wir künftig die erwähnten Indizes weglassen!).

Es sei nun

$$U(r) = \frac{C}{r^p}, \quad (8)$$

wo C eine Konstante ist. Der Exponent p hängt von der Art der Wechselwirkung ab (z. B. es ist $p = 6$ für die v. d. WAALSsche Wechselwirkung, $p = 3$ für die Verbreiterung durch artgleiche Atome (Dipolwechselwirkung) u. s. w.). Von der Beschränktheit des Gültigkeitsbereiches der Gl. (8) sehen wir ab.

Aus (7) und (8) folgt.

$$|d'| \approx \left| \frac{C}{(p-1)\rho^{p-1}R} \right|. \quad (9)$$

Nach I, (26) ist für grosse R

$$q = \frac{h\sqrt{E}}{\sqrt{2\mu}R}, \quad (10)$$

wo μ die reduzierte Masse der Stosspartner und E die Kernbewegungsenergie bezeichnen. Aus (1), (9) und (10) bekommen wir endlich:

$$\left| \frac{d'}{q} \right| = \left| \frac{C'}{p-1} \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \frac{1}{\rho^{p-1}} \right| \ll 1 \quad (11)$$

als Bedingung für die Zulässigkeit der Anwendung der Störungstheorie der Linienverbreiterung (hier wurde $\frac{C}{h} = C'$ gesetzt).

Die Bedingung (11) bietet die Möglichkeit für jeden bestimmten Fall abzuschätzen, bis zu welchen Stossparametern ρ die Störungstheorie

eine brauchbare Näherung darstellt. Es ist wohl anzunehmen, dass der bei den Stößen erreichbare Mindestabstand zweier Atome nie merklich kleiner als der gaskinetische Stossdurchmesser ρ_0 werden kann. Wäre, für ein bestimmtes Atompaar, die Bedingung (11) für alle $\rho \geq \rho_0$ erfüllt, so würde die Störungsrechnung zur Berechnung der gesamten Intensitätsverteilung einer druckverbreiterten Spektrallinie ohne Bedenken anwendbar sein. Andernfalls ist die Störungstheorie höchstens zur Berechnung des, durch die Störatome mit genügend grossem Stossparameter ρ , beigetragenen Anteils zur gesamten Verbreiterung anzuwenden.

Die Bedingung (11) ist desto besser erfüllt, je kleiner C' und μ und je grösser die kinetische Energie (je höher die Temperatur) ist. Man darf also erwarten, dass die Intensitätsverteilung im Falle der Verbreiterung durch leichte Edelgasatome (z. B. durch He — μ und C' klein!) der Dispersionsverteilung ähnlicher ist, als im Fall der Verbreiterung durch schwere Störatome (z. B. durch A).

Es hat sich indessen gezeigt, dass in keinem der untersuchten Fälle die Bedingung (11) bis zu $\rho = \rho_0$ befriedigend erfüllt ist. Es ist z. B. für $Hg + A$ nach RÜHMKORF (4) der gaskinetische Durchmesser $\rho_0 = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $C' = 9 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$ (für die Hg -Resonanzlinie 2537 \AA), $\mu = 4,05 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ und $p = 6$, woraus man für $T = 5000 \text{ K}$ ($E = 3/2 kT$) $\frac{d}{q} = 1,32$ für ρ_0 erhält. Für $Hg + He$ sind mir ρ_0 und C' leider nicht bekannt. C' kann man auf Grund der von FÜCHTBAUER, JOOS und DINKELACKER ermittelten optischen Wirkungsdurchmesser ρ_{He} für $Hg + He$ durch Vergleich mit $Hg + A$ unter Zuhilfenahme der WEISSKOPFschen Theorie zu

$$C'_{He} = \left(\frac{\rho_{He}}{\rho_A} \right)^5 \sqrt{\frac{\mu_A}{\mu_{He}}} C'_A = 6 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (12)$$

abschätzen,^{*} wo die mit Indizes versehenen Grössen ρ und μ die entsprechenden optischen Stossdurchmesser und die reduzierten Massen bezeichnen. Für $T = 10000 \text{ K}$ und $\rho = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ergibt die Gl. (11) $\left| \frac{d'}{q} \right| = 0,3$. Auch in diesem Fall darf die Störungstheorie nicht ohne weiteres angewendet werden. Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass die Anwendung der Störungstheorie auf die Verbreiterung durch Elektronen und Ionen (we-

* Es gilt nach WEISSKOPF $\rho = \sqrt[5]{\frac{C'}{v}}$; daraus bekommen wir $\left(\frac{\rho_{He}}{\rho_A} \right)^5 = \frac{C'_{He}}{C'_A} \sqrt{\frac{\mu_A}{\mu_{He}}}$,

woraus (12) herauskommt. Die Zahlenwerte sind dem WEISSKOPFschen Artikel (6) entnommen. Wegen der Unsicherheit der WEISSKOPFschen Theorie ist dieser Abschätzung kein grösseres Gewicht beizulegen.

nigstens in dem von UNSÖLD (5) betrachteten Falle einiger Magnesiumlinien) nicht zulässig ist.

Nach dem oben Gesagten ist es nicht verwunderlich, dass die beobachteten Linien im allgemeinen gar nicht die Dispersionsform aufweisen. Eine Ausnahme bilden die durch artgleiche Atome verbreiterten Linien (z. B. $Hg + Hg$), es muss aber bemerkt werden, dass in diesem Fall die, auf der klassischen Fassung des FRANCK-CONDONSchen Prinzips gestützte, Berechnung der Intensitätsverteilung (Häufigkeitsverteilung) die Dispersionsform ergibt. Die Ergebnisse der Untersuchungen der durch artgleiche Atome verbreiterten Linien (3) können also nicht als eine experimentelle Stütze für die klassische LORENTZ-LENZ-WEISSKOPFsche Theorie angesehen werden.

Eine vollständige Berechnung der Druckeffekte an Spektrallinien (Verbreiterung und Verschiebung) auf Grund der Störungstheorie lässt sich ohne Schwierigkeiten durchführen, wir sehen jedoch von der Mitteilung der abgeleiteten Formeln ab, da sie bisher noch keine praktische Anwendung gefunden haben.

Streszczenie

Podano cechę stosowalności teorii zakłóceniowej rozszerzenia linii widmowych do konkretnych przypadków, w postaci nierówności (11). Nierówność (11) jest tym lepiej spełniona, im mniejsza jest masa zredukowana zderzających się atomów i wzajemne ich oddziaływanie, oraz im większa jest ich energia kinetyczna (im wyższa temperatura gazu). Należy oczekiwać, że obserwowana postać linii widmowej tym będzie podobniejsza do postaci dyspersyjnej (i tym będzie symetryczniejsza), im lepiej jest spełniona nierówność (11). Teoria zakłóceń nie może być stosowana do zbadanych dotychczas doświadczalnie przypadków—nie należy się więc spodziewać dla tych przypadków postaci dyspersyjnej rozszerzonych linii. Obserwowany rozkład dyspersyjny przy rozszerzeniu linii przez atome „własne” (oddziaływania dipolowe) można wyjaśnić na gruncie teorii statystycznej a więc bez uciekania się do teorii zakłóceń lub teorii tłumienia zderzeniowego.

Literaturverzeichnis

1. JABŁOŃSKI, A.: *Acta Phys. Polon.* **6**, 371 (1937).
2. JABŁOŃSKI, A.: *Acta Phys. Polon.* **7**, 196 (1938).
3. ROMPE, R. und SCHULZ, P.: *ZS. für Phys.* **108**, 654 (1938).
4. RÜHMKORF, H.: *Ann. der Phys.* **33**, 22 (1938).
5. UNSÖLD, T.: *ZS. für Astrophys.* **12**, 56 (1936).
6. WEISSKOPF, V.: *Phys. ZS.* **34**, 1 (1933).

Über die Abhängigkeit der natürlichen Spektrallinienbreite von der Geschwindigkeit der emittierenden Atome

O zależności szerokości naturalnej linii widmowych od prędkości atomów promieniujących

Von A. JABŁOŃSKI, Wilno, II Physikalisches Institut der Stefan BATORY Universität

(Eingegangen am 10. Juni 1939)

Es wird gezeigt, dass die natürliche Breite der Spektrallinien von der Geschwindigkeit der strahlenden Atome abhängig ist. In den *in praxi* vorkommenden Fällen ist der Effekt zu vernachlässigen.

In allen bisherigen Betrachtungen über die natürliche Spektrallinienbreite wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass die natürliche Linienbreite von der Geschwindigkeit der strahlenden Atome, auf den die Strahlung analysierenden Spektralapparat bezogen, unabhängig ist. Da der Einfluss der Geschwindigkeit auf die natürliche Breite tatsächlich, wie hier gezeigt wird, in allen *in praxi* vorkommenden Fällen vernachlässigbar klein ist, reicht die obige Voraussetzung vollkommen aus. Deshalb soll hier die im Titel angeführte Frage nur ganz kurz untersucht werden, und zwar auf Grund des klassischen Atommodells.

Die Amplitude $A(t)$ des klassischen strahlenden Atoms (Oscillators) klingt zeitlich exponentiell ab:

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{\gamma}{2} t} . \quad (1)$$

Hier bedeutet γ die Strahlungsdämpfungskonstante und t die vom Beginn der Ausstrahlung verlaufene Zeitspanne. Es ist dann γ zugleich die Halbwertsbreite (in Kreisfrequenzen!) der emittierten Spektrallinie. Die emit-

tierte Strahlung werde durch einen im Abstand l vom Atom befindlichen Spektralapparat analysiert. Die Amplitude $W(t)$ der analysierten Lichtwelle ist $A(t)$ proportional, es muss jedoch die Retardierung berücksichtigt werden:

$$W(t) = W_0 e^{-\frac{\gamma}{2} \left(t - \frac{l}{c} \right)}, \quad (2)$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Bei ruhender Lichtquelle ist die Retardierung belanglos. Bewegt sich jedoch die Lichtquelle relativ zum Spektralapparat mit der Geschwindigkeit v so ist l und t durch

$$l = \frac{l_0 + v_l t'}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{und} \quad t = \frac{t' + \frac{v_l}{c^2} l_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (3)$$

zu ersetzen (die gestrichenen Grössen gehören zum Spektralapparatbezugssystem, v_l ist die Geschwindigkeitskomponente nach der l -Richtung und $\beta = \frac{v}{c}$).

Es ist dann:

$$\gamma \left(t - \frac{l}{c} \right) = \frac{\gamma}{\sqrt{1 - \beta^2}} \left[\left(1 - \frac{v_l}{c} \right) - \frac{l_0}{c} \left(1 - \frac{v_l}{c} \right) \right]. \quad (4)$$

Die im Spektralapparat zu erhaltende Linienbreite γ' ist:

$$\gamma' = \gamma \frac{1 - \frac{v_l}{c}}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (5)$$

Für $v_l \parallel v$ geht diese Gleichung in

$$\gamma' = \gamma \sqrt{\frac{1 - \beta}{1 + \beta}}. \quad (5a)$$

Wie aus (5) und (5a) ersichtlich, ist die natürliche Halbwertsbreite γ' eine von der relativen Geschwindigkeit der Lichtquelle abhängige Grösse.

Auch bei der Berechnung der aus der DOPPLERverbreiterung und aus der natürlichen Linienbreite resultierenden Linienform $I(\omega)$ ist die durch (5) gegebene Abhängigkeit von γ' von der Geschwindigkeit zu vernachlässigen. Im Prinzip sollte jedoch die Abhängigkeit sowohl von γ' als auch der Anfangsamplitude W'_0 von der Geschwindigkeit berücksichtigt werden:

$$W'_0 = W_0 \frac{1 - \frac{v_l}{c}}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (6)$$

Setzt man $\sqrt{1-\beta^2} \approx 1$ in (5) und (6), so bekommt man für $I(\omega)$:

$$I(\omega) = \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma \left(1 - \frac{v_l}{c}\right)^3 e^{-\frac{\mu}{2RT} v_l^2}}{\left[\omega - \omega_0 \left(1 - \frac{v_l}{c}\right)\right]^2 + \left[\frac{\gamma}{2} \left(1 - \frac{v_l}{c}\right)\right]^2} dv_l. \quad (7)$$

Da $\gamma \ll \omega_0$ ist, so genügt es blos die DOPPLERverschiebung der Linienmitte ω_0 , wie allgemein bisher verfahren wurde (1), zu berücksichtigen.

Die Gl. (5) und (5a) ergeben sich auch durch direkte Berücksichtigung der DOPPLERverschiebungen einzelner Frequenzen im Spektralbereiche von der Breite γ .

Streszczenie

Wykazano, że szerokość naturalna linii widmowych zależy od prędkości atomów promieniujących względem obserwatora. W przypadkach spotykanych w praktyce efekt ten jest do pominięcia.



Literaturverzeichnis

1. WEISSKOPF, V.: *Phys. ZS.* **34**, 7 (1933).

TREŚĆ—CONTENTS—SOMMAIRE—INHALT

MAZUR, J.: Relation between the specific heat of benzene and temperature	1
„ „ Über die spezifische Wärme des Äthylalkohols	9
„ „ „ „ „ „ „ Schwefelkohlenstoffs	12
DOBIŃSKI, S. and GRYZA, J.: The Diffraction of Electrons on Oxidised Surfaces of Copper-Magnesium Alloys	20
ADAMCZEWSKI, I.: Recombinaison des ions dans la série des carbures d'hydrogène liquides en rapport avec le coefficient de leur viscosité	31
ADAMCZEWSKI, I.: Über den Einfluss spezieller Wiedervereinigungstypen auf die Elektrizitätsleitung dielektrischer Flüssigkeiten	45
JABŁOŃSKI, A.: Bemerkung zu meiner Abhandlung: „Über die wellenmechanische Behandlung der Linienverbreiterung II“	71
JABŁOŃSKI, A.: Über die Abhängigkeit der natürlichen Spektrallinienbreite von der Geschwindigkeit der emittierenden Atome	76