

ACTA PHYSICA POLONICA



P.4 | 38 | 33

VOL. VII, FASC. 4

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

VOL. VII, FASC. 4

W I L N O 1939

WYDANE Z ZASIŁKU 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

Doc. Dr Stanisław MROZOWSKI, 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

Physical properties of nitrobenzene. I

Badania własności fizycznych nitrobenzenu. I

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

(Received December 24-th 1938)

The author has repeated his measurements concerning the relation between density and temperature for nitrobenzene. For the present investigation two samples of nitrobenzene have been used. One of them was purified by Dr. W. KESSEL, the other one by the author. The experimental results show that the change of the density of nitrobenzene with temperature is linear. The measurements in the neighbourhood of $9,5^{\circ}\text{C}$ were made with special care.

The results of investigations of physical properties of nitrobenzene published in a series of papers by the author alone and together with Prof. M. WOLFKE (9, 10, 11, 19, 20, 21) clearly indicated the existence of two distinct liquid phases of that substance.

These results were confirmed by several authors, others did not verify them. G. W. STEWART (16), applying a method based on diffraction of X-rays, concluded that in the case of nitrobenzene as well as in that of ethyl ether there exists a transition point; however, in the case of nitrobenzene the change is less rapid than with ether. TROTTER (17) has investigated the temperature curves of the KERR constant and has found a transition point for nitrobenzene in the neighbourhood of $9,6^{\circ}\text{C}$. Dr. T. TUCHOLSKI investigated the heating and cooling curves for nitrobenzene and found a transition point in 11 cases out of 13. However, numerous authors (1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 18, 22) did not find any anomaly for nitrobenzene and this induced the author to repeat the whole series of his former researches, beginning with the relation between density and temperature.

The nitrobenzene used was purified by Dr W. KESSEL in the Chemical Laboratory of the Joseph PIŁSUDSKI University in Warsaw, another sample was purified by the author. The method of purification was essen-

tially the same as for the former research, namely by successive crystallizations. The substance obtained did not contain any traces of dinitrothioptene, and the melting point was equal to $5,70^{\circ} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. The samples were kept in ampullas of dark glass. The purity of the samples purified by the author was controlled by refractive index measurements using a PULFRICH refractometer and the light of the lines H_{α} and H_{β} of hydrogen, of the yellow line of helium, and of the sodium D line. The values obtained did agree exactly with those reported in LANDOLT-BÖRNSTEIN tables. The melting point was the same for a freshly prepared sample and for samples which had been kept standing for a few months.

The apparatus used in the present research was the same as that used in the former one. The temperature was measured by means of two platinum resistance thermometers, besides BECKMANN's thermometers with the scale calibrated to $0,01^{\circ}\text{C}$ were used for control. The dilatometer was recalibrated, the readings were precise to $0,2 \text{ mm}$ which permits to

Table 1

$t^{\circ}\text{C}$	Specific Volume <i>ccm</i>	Density <i>gr/cm³</i>	$t^{\circ}\text{C}$	Specific Volume <i>ccm</i>	Density <i>gr/cm³</i>
24.031	0.83381	1.19931	10.763	0.82478	1.21244
23.661	0.83356	1.19967	10.345	0.82450	1.21285
22.495	0.83276	1.20083	10.030	0.82429	1.21316
21.830	0.83230	1.20149	9.687	0.82406	1.21350
21.038	0.83176	1.20227	9.432	0.82389	1.21372
20.663	0.83150	1.20264	9.035	0.82362	1.21415
19.986	0.83104	1.20331	8.763	0.82344	1.21442
19.271	0.83055	1.20402	8.452	0.82323	1.21473
18.002	0.82969	1.20527	7.992	0.82292	1.21518
17.435	0.82930	1.20583	7.689	0.82272	1.21548
16.663	0.82878	1.20659	7.347	0.82249	1.21582
15.921	0.82827	1.20733	6.893	0.82219	1.21627
15.030	0.82767	1.20821	6.362	0.82183	1.21680
14.112	0.82705	1.20912	5.937	0.82155	1.21722
13.921	0.82692	1.20931	5.723	0.82140	1.21743
13.481	0.82662	1.20974	5.602	0.82132	1.21755
12.756	0.82613	1.21046	5.566	0.82130	1.21759
12.124	0.82570	1.21109	5.432	0.82121	1.21772
11.769	0.82546	1.21144	5.381	0.82117	1.21777
11.021	0.82460	1.21218			

Table. II

$t^{\circ}C$	Specific Volume ccm	Density gr/cm^3	$t^{\circ}C$	Specific Volume cm^3	Density gr/cm^3
23.825	0.83367	1.19952	10.561	0.82465	1.21264
22.897	0.83303	1.20043	10.123	0.82436	1.21306
21.988	0.83241	1.20133	9.899	0.82420	1.21329
21.475	0.83206	1.20184	9.561	0.82398	1.21363
20.856	0.83163	1.20245	9.123	0.82368	1.21406
20.481	0.83138	1.20282	8.941	0.82356	1.21424
19.485	0.83070	1.20380	8.651	0.82337	1.21453
18.381	0.82995	1.20489	8.128	0.82301	1.21505
17.908	0.82962	1.20537	7.867	0.82284	1.21530
17.021	0.82902	1.20624	7.458	0.82256	1.21571
16.485	0.82866	1.20677	7.011	0.82227	1.21615
15.456	0.82796	1.20779	6.741	0.82208	1.21642
14.231	0.82713	1.20900	6.018	0.82160	1.21714
14.081	0.82703	1.20915	5.816	0.82147	1.21734
13.863	0.82688	1.20936	5.616	0.82133	1.21754
12.986	0.82629	1.21023	5.596	0.82132	1.21756
12.438	0.82592	1.21078	5.560	0.82129	1.21759
11.865	0.82553	1.21134	5.401	0.82119	1.21775
11.348	0.82518	1.21186	5.212	0.82106	1.21794
10.902	0.82488	1.21230	5.003	0.82092	1.21814

determine a volume change of 1.5 mm^3 , guaranteeing an accuracy of measurements equal to 0.01% ; the weight of the liquid was determined to 0.0091 gr ; the density determination was exact within a few units in the fifth decimal place. The only improvement in the whole procedure was that the substance was distilled directly into the dilatometer.

Both series of measurements of density gave identical results; the relation between specific volume and temperature was computed with aid of the least squares method and the following formula was found:

$$V_t = 0.81759 + 0.0006634 t + 0.00000048 t^2.$$

From 5.7° to $20^{\circ}C$ the temperature coefficient $\frac{dv}{dt}$ is markedly constant and equal to 0.000673 cubic centimeters per centigrade degree.

Table I contains the results of measurements for nitrobenzene purified by Dr W. KESSEL and Table II the results for nitrobenzene purified by the

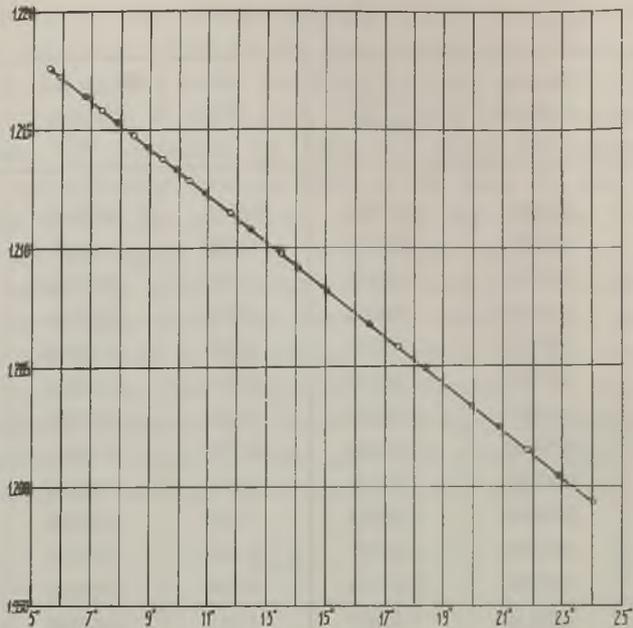


FIG. 1

author. The nitrobenzene can be readily cooled several degrees below the freezing point and the above tables contain also the experimental results referring to measurements made with a sample in this undercooled condition. The curve in fig. 1 based on the results of both series of measurements represents the changes of density with temperature. It is clear that the relation between density and temperature can be represented by a straight line and no anomalous behaviour of nitrobenzene in the vicinity of $9,5^{\circ}\text{C}$ can be seen.

The results of the above measurements agree exactly with the data of COHEN and TE BOEKHORST (3).

Streszczenie

W związku z całokształtem badań nad cieczami, wykonanych przezeń w latach ostatnich, autor powtórzył pomiary gęstości nitrobenzenu jako funkcji temperatury.

Badaniu poddany został preparat oczyszczony przez D-ra W. KESSLA w Zakładzie Chemii Uniwersytetu Józefa PIŁSUDSKIEGO oraz drugi preparat oczyszczony przez autora w Zakładzie Chemii Politechniki Warszawskiej. Autor stosował tę samą aparaturę, z jakiej korzystał podczas poprzednich

badań.*) Nitrobenzen został przedestylowany wprost do dilatometru, (dawniej był przelewany z ampułek); wyniki pomiarów nitrobenzolu z obu ampułek są zupełnie identyczne; objętość właściwa w obu wypadkach może być ujęta we wzór:

$$V_t = 0.81759 + 0.0006634 t + 0.00000048 t^2.$$

Żadnej anomalii w przebiegu gęstości w okolicy punktu 9,5°C nie stwierdzono.

References

1. te BOEKHORST, L. C. J.: *Thesis*, Utrecht (1933).
2. BRAUNE, H. und GIERTZ, W.: *ZS. für phys. Chem. (A)* **161**, 389 (1932).
3. COHEN, E. and te BOEKHORST, L. C. J.: *Proc. Acad. Amsterdam* **35**, 1019 (1932).
4. FRIEND, J. N.: *Nature* **130**, 389 (1932).
5. van IITERBECK, A.: *Nature* **130**, 389 (1932).
6. " " " *Wis. en Natuurk. Tijdschr.* **6**, 135 (1932).
7. MASSON, I.: *Nature* **128**, 726 (1931).
8. MASSY, N. B., WARREN, F. L. and WOLFENDEN, J. H.: *Journ. Chem. Soc.* 91 (1932).
9. MAZUR, J.: *Nature* **127**, 893 (1931).
10. " " *Acta Phys. Pol.* **1**, 53 (1932).
11. " " " " " **3**, 347 (1934).
12. MENZIES, A. C. and LACOSS, D. A.: *Journ. phys. Chem.* **36**, 1967 (1932).
13. MURAKAMI, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan.* **7**, 216 (1932).
14. PIEKARA, A.: *Nature* **130**, 93 (1932).
15. SMITS, A. und GARDING, H.: *ZS. für phys. Ch. (A)* **160**, 231 (1932).
16. STEWART, S. W.: *Phys. Rev.* **39**, 176 (1932).
17. TROTTER, J.: *Phys. Rev.* **40**, 1052 (1932).
18. WELLM, J.: *ZS. für phys. Chem. (B)* **19**, 113 (1932).
19. WOLFKE, M. and MAZUR, J.: *Nature* **127**, 741 (1932).
20. " " " " " *ZS. für Phys.* **74**, 110 (1932).
21. " " " " " *Acta Phys. Pol.* **1**, 71 (1932).
22. WOLFKE, M. und ZIEMECKI, S.: *Acta Phys. Pol.* **1**, 271 (1932).

*) Używany poprzednio, a jak się okazało nie nadający się do pomiarów precyzyjnych, potencjometr firmy J. CARPENTIER został usunięty; w obecnej serii pomiarów autor korzystał z potencjometru firmy HARTMANN i BRAUN.

Über die spezifische Wärme des Nitrobenzols *

O zależności ciepła właściwego nitrobenzenu od temperatury

Von Józef MAZUR, I Physikalisches Institut des Technischen Hochschule,
Warszawa

(Eingegangen am 31. Januar 1939)

Es wird eine abgeänderte Versuchsanordnung zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten auch bei tiefer Temperatur beschrieben. Die Messungen wurden, wie üblich, durch Zufuhr einer bekannten elektrischen Energiemenge und Ermittlung der dadurch verursachten Temperaturerhöhung vorgenommen. Die zugeführte Energie wurde mit Präzisions-Volt- und Amperemetern gemessen, wobei natürlich der durch das Voltmeter hindurchgehende Strom von den Ausschlägen des Strommessers abgezogen wurde. Die Zeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen, die sich automatisch mit dem Heizstrom einschaltete. Es wurde die spezifische Wärme von Nitrobenzol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äthylalkohol bestimmt. Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Bestimmung der spezifischen Wärme von besonders gereinigtem Nitrobenzol im Temperaturbereich von 5° bis 20°C . Mit jeder Flüssigkeit wurden mindestens fünf Messungen angestellt. Um rein qualitativ das Verhalten der spezifischen Wärme zu untersuchen, wurde auch die Erwärmungs- und Abkühlungskurve für Nitrobenzol aufgenommen. Alle Messungen lieferten ganz glatte Kurven.

Die Versuchsergebnisse werden mitgeteilt und allgemein besprochen. Die spezifische Wärme des Nitrobenzols hängt linear von der Temperatur ab und zeigt keine Anomalie im oben erwähnten Temperaturgebiet. Die Ergebnisse für eine weitere Reihe von Substanzen sollen in Kürzem mitgeteilt und besprochen werden.

1. Einleitung

Zahlreiche, seit vielen Jahren im KAMERLINGH ONNES Laboratorium in Leiden durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass das flüssige Helium bei einer bestimmten Temperatur in seinen verschiedenen physikalischen Eigenschaften Veränderungen aufweist, die einem Sprung sehr ähnlich sind.

Diese Tatsache kann als Folge einer Umwandlung des flüssigen Heliums vom Zustand II in einen Zustand I angesehen werden (13). Das

* Vorgetragen anlässlich der IX Tagung Polnischer Physiker in Wilno, September 1939.

Auftreten zweier verschiedener Zustände im flüssigen Helium bleibt vorläufig, vom molekulartheoretischen Standpunkt aus gesehen, unverständlich und die inneren Ursachen für diese Umwandlung sind noch unbekannt.

Der Umstand, dass ein so ausserordentlich einfaches Element, wie Helium, eine scharfe Umwandlung im flüssigen Zustand erfährt, lässt die Vermutung aufkommen, dass wahrscheinlich auch andere, vielleicht sogar alle Flüssigkeiten, in der Nähe des Schmelzpunktes zwei verschiedene Flüssigkeitszustände aufweisen.

Dieser Gedanke hat Prof. M. WOLFFE und den Verfasser (15—24, 35—44) veranlasst, den Umwandlungspunkt auch bei anderen Flüssigkeiten zu suchen. Die Untersuchungen wurden mit den organischen Substanzen: Nitrobenzol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff eingeleitet, die nach H. ISNARDI (6) eine Anomalie im Verlauf der Dielektrizitätskonstante insofern aufweisen, als in der Nähe des Schmelzpunktes, jedoch deutlich oberhalb desselben, im flüssigen Zustand ein scharfes Maximum auftritt. Diese Flüssigkeiten verhalten sich also ähnlich wie flüssiges Helium im Umwandlungspunkte und es war daher zu vermuten, dass auch für diese Substanzen zwei verschiedene Flüssigkeitszustände vorhanden sind.

Die Untersuchungen wurden für jede der drei erwähnten Substanzen in gleicher Weise vorgenommen. Zuerst wurde die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur sehr genau in einem breiten Temperaturbereich, von mehreren Grad unterhalb des Schmelzpunktes bis weit hinauf in das flüssige Gebiet, gemessen. Daraufhin wurde für den flüssigen Zustand die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur, unmittelbar vom Schmelzpunkt an, bestimmt.

Aus dem Verlauf der Dielektrizitätskonstante und der Dichte konnte bereits die Temperatur des vermutlichen Umwandlungspunktes angenähert bestimmt werden. Zum Zwecke der endgültigen Festlegung des vermuteten Umwandlungspunktes und zur genauen Bestimmung seiner Temperatur wurde alsdann die Erwärmungskurve im fraglichen Temperaturintervall sorgfältig untersucht. Es wurden auch besondere Untersuchungen mit Quecksilber und Wasser angestellt; im Quecksilber wurde keine Anomalie festgestellt.

In Zusammenhang mit diesen Arbeiten über die genannten Flüssigkeiten wurden in zahlreichen Instituten Untersuchungen vorgenommen. Die meisten Arbeiten erstreckten sich auf Nitrobenzol, da die dort auftretenden thermischen Schwierigkeiten nicht allzu gross sind. Alle diesbezüglichen Arbeiten können in drei Gruppen eingeteilt werden: 1. Arbeiten, die die Existenz eines Umwandlungspunktes verneinen, 2. Arbeiten, die die Existenz der Allotropie in den erwähnten Flüssigkeiten bestätigen und 3. Arbeiten, in denen die Verfasser versuchen eine Erklärung für das Phänomen zu geben.

Von Interesse ist, dass auch im Benzol eine typische Anomalie bei -40°C gefunden wurde, da solche physikalischen Eigenschaften, wie die Dichte, der Brechungskoeffizient und die Viskosität des Benzols bei -40°C einen deutlichen Knick ausweisen (1).

Nach Meinung der Theoretiker können die Verunreinigungen einen „Umwandlungspunkt“ hervorrufen (7), oder auch—wenn ein solcher tatsächlich existiert—seine Verschiebung sogar bis unter den Schmelzpunkt bewirken (4, 5).

Selbst Spuren von Verunreinigungen können einen grossen Einfluss auf Dichte, Dielektrizitätskonstante und Viskosität ausüben. Für die physikalischen Eigenschaften, wo die energetische Umwandlung die entscheidende Rolle spielt, ist der Einfluss von kleinen Verunreinigungen belanglos. Für Helium beträgt, wie aus den genauen Leidener Messungen hervorgeht, der Sprung der Dichte $0,3\%$ (8), der der Dielektrizitätskonstante $0,1\%$ (34), aber der der spezifischen Wärme 79% (9). Daraus ist ersichtlich, dass die Untersuchungen über die spezifische Wärme eine empfindlichste Methode zur Bestätigung der Existenz eines Umwandlungspunktes darstellen. Deshalb wurden die Untersuchungen über die spezifische Wärme von Nitrobenzol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äthylalkohol in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt; die Untersuchung wurde mit Nitrobenzol angefangen.

Werte für die spezifische Wärme des Nitrobenzols sind schon früher von RÉGNAULT (26, 27), SCHULZE (29—31), SCIVOLA, TIMOFIEJEW (32), LUGININ (14), SCHLAMP, WILLIAMS und DANIELS (33) gefunden worden, jedoch liegen die bestimmten Schmelzpunkte meistens zu niedrig; auch sind die benutzten Versuchsanordnungen und Messmethoden heute veraltet. Neuerdings haben PARKS und TODD (25), unter Benutzung der NERNSTschen Methode, einige Werte für die spezifische Wärme des Nitrobenzols bestimmt (7 Messpunkte im Temperaturbereich von $+1,95$ bis $+24^{\circ}$). Systematische Untersuchungen wurden bisher nicht durchgeführt.

2. Versuchsanordnung; Messmethode; Ergebnisse

Die Versuchsanordnung wurde nach der während des Aufenthaltes des Verfassers im KAMERLINGH ONNES Laboratorium kennengelernten Methode aufgebaut (9—11).

Fig. 1 gewährt einen Überblick über die Versuchsanordnung mit dem Kalorimeter *K*, zwei Elektromagneten *E*, dem Stromunterbrecher *S*, dem Präzisionsvoltmeter *V*, dem Präzisionsamperemeter *A*, der Stoppuhr *Z*, dem Potentiometer *P*, dem Wasservoltmeter *W* und dem Galvanometer *G*.

Fig. 2 gibt einen Überblick über die wesentlichsten Teile der Apparatur.

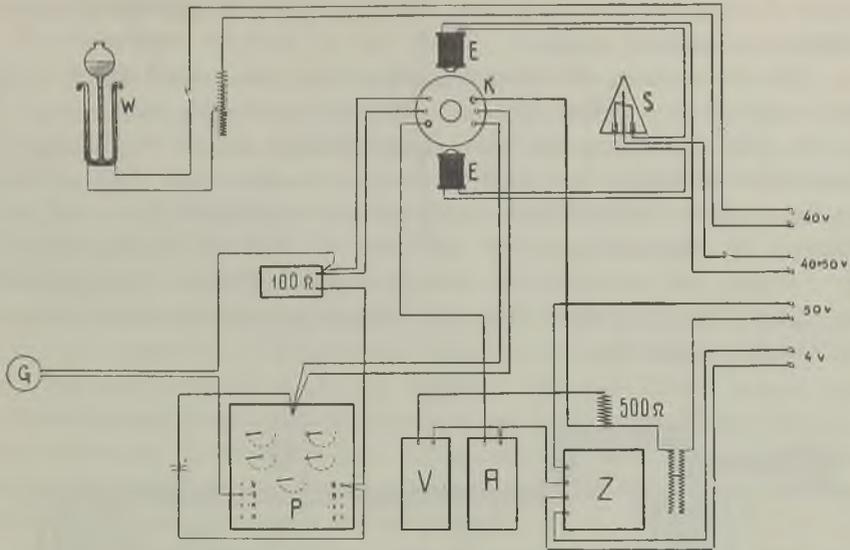


FIG. 1

In einem Kryostat befand sich das Kalorimeter *A* vom Messingzylinder *B* hochvakuumdicht umschlossen. Sämtliche in Frage kommenden Messingteile waren vernickelt. Das sich nach oben erweiternde Neusilberrohr *N* gestattete den Raum zwischen dem Messingmantel und dem Kalorimeter nach Bedarf zu evakuieren oder mit Wasserstoff unter 5–10 *cm Hg* Druck zu füllen, um so einen Temperaturengleich mit dem Bad von konstanter Temperatur zu ermöglichen.

Die benutzte Kalorimeterform eignet sich besonders gut zur Messung der spezifischen Wärme in tiefen Temperaturen, wo sich die Temperatur, infolge vergrößerter Wärmeleitfähigkeit und Abnahme der spezifischen Wärme, rasch ausgleicht und die auftretende Strahlung gering ist. Die Verwendung des Metallmantels bietet für das Kalorimeter den besten Schutz gegen Einstrahlung. Um auch die von oben durch das Neusilberrohr einfallende Energie möglichst abzuschwächen, war an der Übergangsstelle zum weiteren Rohr der Metall-

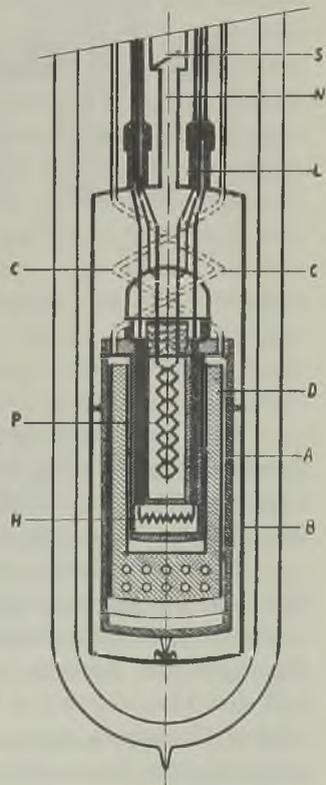


FIG. 2

schirm *S* angelötet, der auch vom Bade her ebenfalls auf die gewünschte Temperatur gekühlt wurde.

Das obere Ende des Neusilberrohres war über einen Schliff hinweg durch ein 48 mm weites Glasrohr mit der Hochvakuumapparatur verbunden. Die Entleerung des Messraumes erfolgte mittels Vorvakuum- und Quarzdiffusionspumpe und dauerte etwa 50 Minuten. Das Vakuum wurde mit einem MAC-LEOD-Manometer gemessen und kontrolliert und betrug während der Messung ungefähr 10^{-6} mm Hg. Um die Leistungsfähigkeit der Pumpen gut auszunutzen, wurden möglichst weite Zuleitungsrohre und Glashähne verwendet. Mit den Messungen wurde nach Absetzung der Pumpen begonnen.

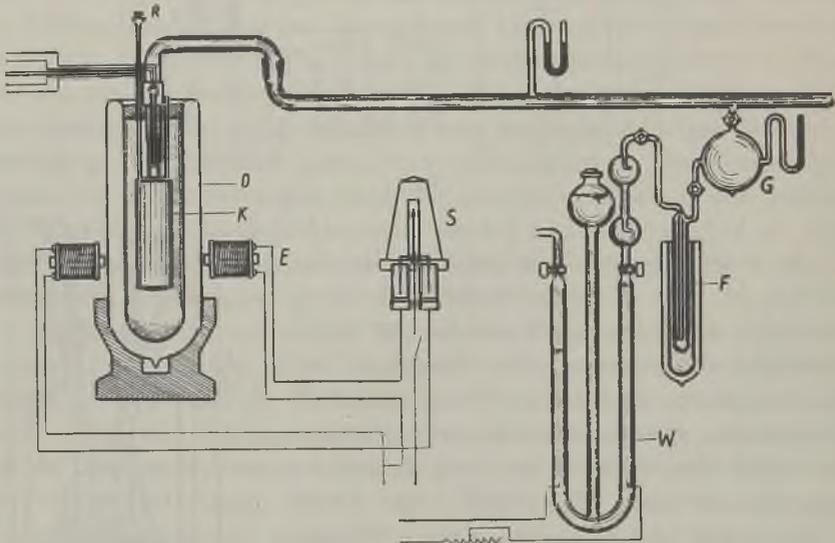


FIG. 3

Der Wasserstoff wurde, wie aus Fig. 3 ersichtlich, im Wasservoltmeter *W* gewonnen, im Feuchtigkeitsfänger *F* mit flüssiger Luft getrocknet und im Vorratsballon *G* gesammelt. Es war auch dafür gesorgt, dass sich die Apparatur nicht mit Spuren von RAMSAYfett verunreinigte.

Das Kalorimeter bestand aus zwei Teilen: dem Kern, der die Geräte für die Energiezuführung und Temperaturmessung barg, und dem eigentlichen Kalorimetergefäß, das zur Aufnahme der Flüssigkeiten diente. Der Kern des Kalorimeters enthielt das Platinwiderstandsthermometer *P* und den Heizwiderstand *H* (Fig. 2). Das Platinwiderstandsthermometer aus reinem Platindraht von 0,08 mm Durchmesser war auf einen Zylinder aufgewickelt. Als Normalthermometer zum Eichen diente das mit dem Wasserstoffthermometer des KAMERLINGH ONNES Laboratoriums verglichene

Leidener Platinwiderstandsthermometer No. 67. Die Eichung des benutzten Thermometers erfolgte in der Weise, dass das Verhältnis des Widerstandes des Platinthermometers bei gegebener Temperatur zu dem bei 0°C , als Funktion der Temperatur, für eine lange Reihe von Temperaturen bestimmt wurde, da die quadratische Gleichung von CALENDAR bekanntlich schon bei -40°C versagt. Der Widerstand des Thermometers wurde mit einem Potentiometer der Firma HARTMANN und BRAUN gemessen. Die Empfindlichkeit der Methode war ungefähr $0,003^{\circ}\text{C}$ für Skalenteil des Galvanometerausschlags.

Zur genauen Bestimmung der Temperatur des Bades im DEWARGefäss, die sich von der im Kalorimeter herrschenden nur wenig unterschied, wurde ein BECKMANNthermometer benutzt. Bei der Arbeit wurde das Platinwiderstandsthermometer, so wie auch alle anderen benutzten Thermometer, mehrmals kontrolliert. Der Nullpunkt hat sich in den Grenzen $0,001^{\circ}$ nicht geändert; es wurde reines, durch Gefrieren von reinem destilliertem Wasser erzeugtes Eis verwendet.

Der Heizwiderstand betrug bei 0°C etwa $175,566\ \text{Ohm}$ und war aus Chromnickelindraht von $0,1\ \text{mm}$ Durchmesser verfertigt. Das Kalorimeter bestand aus $0,8\ \text{mm}$ dickem Kupferblech und hatte ein Gewicht von $148,394\ \text{gr}$. Zum Zwecke der sicheren Lagerung des Kalorimeters im Metallschutzmantel wurden drei stählerne Zentrierspitzen im oberen Drittel des Kalorimeters und eine Fusspitze verwendet. Die Fusspitze ruhte in einem am Boden des Messingschutzmantels befestigten Quarzhütchen. Zur Füllung des Kalorimeters dienten zwei Contracidkapillaren C von etwa $0,8\ \text{mm}$ äusserem Durchmesser. Eine von ihnen war oben mit einem kleinen Metalltrichter versehen und konnte sehr leicht mit der Glasapparatur, in der die Flüssigkeiten gereinigt worden waren, verbunden werden, so dass es möglich war, die Substanzen direkt ins Kalorimeter herüberzudestillieren. Beide Contracidkapillarröhrchen waren gasdicht durch den oberen Neusilberdeckel des Metallschutzmantels geführt und am Kalorimeter festgelötet. Um die Wärmeübertragung zwischen Bad und Kalorimeter möglichst zu verringern, waren beide Kapillaren entsprechend gebogen. Die Heizzuleitungen, sowie die Potential- und Stromleitungsdrähte für die Temperaturmessung, waren sorgfältig isoliert und durch die beiden mit Glaskreuzen versehenen und oben gasdicht abgeschlossen Nickelstahlröhrchen L abgeführt. Alle elektrischen Leitungen waren so weit, wie nur möglich, abgekürzt und isoliert worden. Um die Temperatur des Kalorimeterinhalts rasch auszugleichen, wurde eine Rührvorrichtung auf elektromagnetischem Wege betätigt.

Der Rührer D bestand aus einem Sieb, das an zwei Stellen am Kalorimeterkern befestigt was und eine rasche und gleichmässige Durchmischung der Flüssigkeit gewährleistete. Das ganze mit dem Metallmantel

ungebene Kalorimeter war in einem Bad von konstanter Temperatur im DEWARgefäß eingetaucht.

Zur Vermeidung von Wärmeausstrahlung und zum Schutz gegen die atmosphärische Feuchtigkeit ist es wichtig, dass das DEWARgefäß während der Versuche vollkommen verschlossen ist. Der Deckel aus Kork war in der Mitte durchbohrt und trug das ganze Kalorimeter.

Fig. 4 gibt einen Überblick über die ganze Versuchsanordnung.

Die Heizenergie wurde dadurch gemessen, dass die Stromstärke J im Heizkreis und der Spannungsabfall E am Heizwiderstand von einem Präzisions-Ampere- bzw. Voltmeter der Firma HARTMANN und BRAUN abgelesen wurde. Zur Zeitmessung stand eine Stoppuhr mit $1/20$ Sekundenteilung zur Verfügung, die mit einer guten Taschenuhr verglichen wurde. Während der Messungen wurde das Zifferblatt durch eine Lupe abgelesen; es war z. B. sehr leicht noch $1/40$ Sek. zu erfassen. Der Heizstromkreis und die Stoppuhr wurden durch eine Schaltvorrichtung automatisch gleichzeitig betätigt, so dass die persönliche Zeit des Beobachters nicht berücksichtigt zu werden brauchte und dadurch die Energiemessung sehr an Genauigkeit zunahm. Für kleine Heizzeiten ist die Unsicherheit der Energiemessung etwa auf $0,2\%$, für grössere auf etwa $0,2\%$ anzusetzen. Die im Kalorimeter bei einer Messung entwickelte Wärmeenergie wurde nach der Formel

$$\frac{EI}{1 + \frac{R}{R_w}} \frac{t}{4,1824} \text{ Cal.}$$

berechnet. Es ist notwendig den durch das Voltmeter fließenden Strom abzuziehen; der Stromverbrauch des Spannungsmessers wird mittels des Gliedes $\frac{R}{R_w}$ im Nenner berücksichtigt, wo R_w den Widerstand des

Spannungsmessers samt allen Zuleitungen bedeutet. Als Heizbatterie dienten Akkumulatoren von grosser Kapazität, die nur für Messzwecke eingeschaltet wurden. Es wurden Heizzeiten von 30 bis 120 Sekunden angewendet, wozu zu bemerken ist, dass die Verwendung von sehr kleinen Energiemengen und Heizzeiten unratsam erscheint, da die Gangkorrektur bei sehr kleinen Temperaturveränderungen nicht genügend genau ist. Die Abhängigkeit des Heizwiderstandes von der Temperatur ist bei Berechnung der zugeführten Heizenergie berücksichtigt worden. Um einem Abfallen der Stromstärke während der Heizung vorzubeugen, wurde, etwa eine Minute vor jeder Heizung, ein Nebenkreis mit einem Widerstand von derselben Grossenordnung, wie der Heizwiderstand, eingeschaltet, der erst unmittelbar vor dem Einschalten des Heizkreises ausgeschaltet wurde. Sobald nach Ausführung einer Reihe von Einzelversuchen eine bestimmte

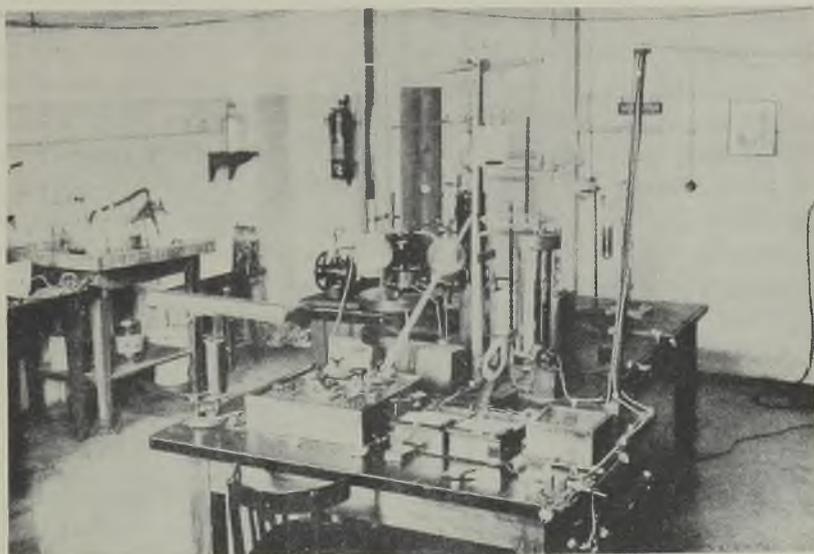
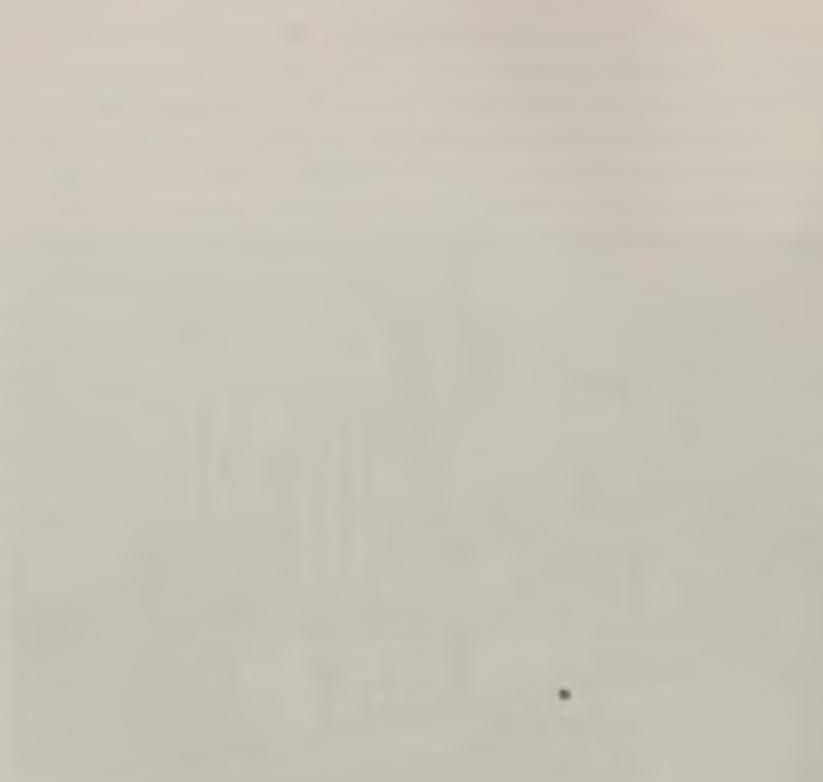


FIG. 4



Temperatur erreicht wurde, konnte meistens in den Innenraum wieder etwas Wasserstoff eingelassen, der Rührer im Kalorimeter in Betrieb gesetzt, und der Wasserstoff nach einigen Minuten wieder abgepumpt werden, so dass anschliessend eine zweite Messreihe durchgeführt werden konnte.*

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des leeren Gefässes wurden verschiedene Methoden angewandt. Der Apparat kann z. B. mit einer Substanz von wohlbekannter Wärmekapazität geeicht werden; hierzu wird bei höheren Temperaturen Wasser bzw. Benzol genommen. Auch kann die Wärmekapazität durch eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen, von $+ 22^{\circ}$ bis $- 120^{\circ}\text{C}$, direkt bestimmt werden. Zur Kontrolle wurde auch noch eine dritte Methode benutzt, die darin bestand, dass das Kalorimeter abwechselnd mit zwei verschiedenen, wohl bekannten, Flüssigkeitsmengen gefüllt und die Wärmekapazität bestimmt wurde. Die einzelne Werte für die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters wurden aus zahlreichen Messpunkten der spezifischen Wärme, für diese Flüssigkeiten von einer stark vergrösserten Zeichnung abgelesen. Die Wärmekapazität kann auch aus dem Gewichte und den Ausmassen des Kalorimeters berechnet werden. Alle benutzten Gewichte wurden nach der Methode von RICHARDS (28) kontrolliert.

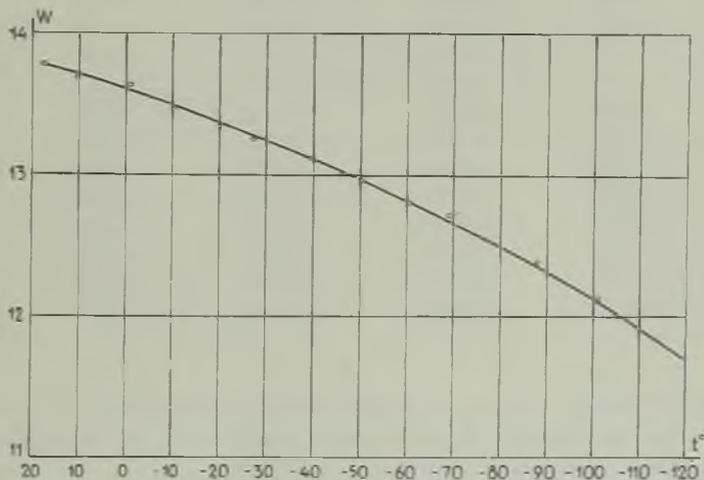


FIG. 5

Tabelle I enthält die Messergebnisse für die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters bei verschiedenen Temperaturen und Fig. 5 zeigt den Verlauf der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur.

* Um ein Hochvakuum zu bekommen, wurden die Pumpen erst in Betrieb gesetzt, als die Temperaturen des Kalorimeterinhalts und des Aussenbades ausgeglichen waren.

Tabelle I

Mittlere Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Wärmekapazität des leeren Kalorimeters in $\text{Cal./}^{\circ}\text{C}$	Mittlere Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Wärmekapazität des leeren Kalorimeters in $\text{Cal./}^{\circ}\text{C}$
20,236	13,8244	-22,447	13,2857
19,289	13,8125	-24,793	13,2828
18,352	13,7977	-25,517	13,2471
17,525	13,7858	-27,435	13,2249
13,792	13,7413	-39,104	13,1121
12,344	13,7235	-41,792	13,0710
10,572	13,7027	-44,425	13,0171
8,929	13,6834	-47,175	12,9800
8,192	13,6775	-50,063	12,9429
7,721	13,6701	-52,483	12,9385
6,193	13,6523	-54,214	12,9133
5,827	13,6463	-56,195	12,8583
5,409	13,6406	-60,477	12,8034
4,408	13,6299	-62,778	12,7708
3,776	13,6226	-64,755	12,7470
2,263	13,6063	-65,688	12,7274
1,811	13,5988	-69,361	12,7010
1,246	13,5914	-71,605	12,6387
1,198	13,5662	-74,466	12,6194
0,917	13,5632	-75,759	12,6016
-1,602	13,5476	-77,321	12,5512
-2,418	13,5469	-88,029	12,4057
-3,524	13,5306	-95,035	12,2663
-7,524	13,4846	-96,973	12,2618
-10,034	13,4222	-101,435	12,1609
-11,722	13,4311	-106,893	12,0659
-20,026	13,3362	-111,533	11,9479

Die Eichungen wurden von Zeit zu Zeit wiederholt.

Bei der Berechnung der Wärmeverlustkorrektur des Kalorimeters wurde die im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. Teil, beschriebene Methode angewandt (EUCKEN, Energie und Wärmehalt).

Bei der Konstruktion des Kalorimeters mussten viele thermische Bedingungen, unter besonderer Berücksichtigung eines schnellen und vollständigen Temperatursausgleiches, erfüllt werden. Der Wasserstoff im Raum zwischen Kalorimeter und Schutzmantel, dünne Wände des Kalorimeters, der Rührer, der sich auf elektromagnetischem Wege bewirken liess, bildeten die Faktoren, die die Temperatur des Kalorimeterinhalts schnell zu ausgleichen erlaubten.

Der Temperatursausgleich vollzog sich in etwa 4—5 Minuten und

die Flüssigkeitsmenge in den Kapillaren betrug nur etwa $\frac{1}{1400}$ der Menge im eigentlichen Kalorimetergefäß.

Alle andere Bedingungen und zwar, dass die zugeführte Heizenergie nur zur Heizung des Kalorimeters dient, dass die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters gering sein muss und dass die Apparatur so konstruiert sein muss, dass die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters leicht zu untersuchen und zu berechnen ist, waren auch erfüllt.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden nach Reinigung direkt ins Kalorimeter her überdestilliert; die Fülltemperatur war immer ganz genau bestimmt. Durch genaue volumenometrische Messung wurde der Inhalt des Kalorimeters bei Zimmertemperatur bestimmt und unter Anwendung des linearen Ausdehnungskoeffizienten für Kupfer auf alle gewünschten Temperaturen umgerechnet. Aus fünf unabhängigen Messungen ging hervor, dass das Volumen des Kalorimeters bei 20°C $68,00\text{ cm}^3$, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,05\text{ cm}^3$, betrug. Das Volumen der Contracidkapillaren war kleiner als $0,05\text{ cm}^3$ und konnte vernachlässigt werden, da der durch zufällige Streuungen verursachte Fehler diese Ungenauigkeit bedeutend überragte.

Vor jeder Messreihe wurde das Kalorimeter gereinigt, mit der zu untersuchenden Substanz gespült, und dann gefüllt ins DEWARgefäß eingetaucht. Der Raum zwischen Kalorimeter und Schutzmantel wurde evakuiert und mit gereinigtem Wasserstoff gefüllt. Bei der Benutzung von Äthyläther, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol konnten, wegen des verhältnismässig hohen verwendeten Temperaturbereiches, als Aussenbad Gemische von flüssiger Luft und Äthylalkohol, bezw. von flüssiger Luft und Petroläther verwendet werden. Im allgemeinen stieg die Badtemperatur, infolge der Wärmezufuhr aus der Umgebung, ganz von selbst mit einer dem Gang der Messung entsprechenden Geschwindigkeit. Die Temperatur des Bades und des Kalorimeterinhalts wurde gemessen, sie war stetig kontrolliert. Dann wurde der Wasserstoff abgepumpt, bis ein Hochvakuum von 10^{-6} mm Hg erreicht wurde. Das Evakuieren dauerte ungefähr eine Stunde. Gleichzeitig wurde auch der Rührer betrieben, um die Temperatur der Flüssigkeit auszugleichen. Nach diesen Vorbereitungen konnte mit der eigentlichen Aufheizung zur Messung der spezifischen Wärme begonnen werden (die Pumpen wurden dazu ausgeschaltet).

Während der Messungen wurden verschiedene Heizstösse angewendet und stets die Temperaturerhöhung festgestellt. Die Heizstromstärke lag, je nach der Wärmekapazität, zwischen 30 und 120 Milliampere. Bei den mit Nitrobenzol durchgeführten Untersuchungen wurden besonders zahlreiche Messpunkte in der Umgebung von $9,6^{\circ}\text{C}$ bestimmt.

Es wurden zwei verschiedene Portionen von Nitrobenzol untersucht; die eine (Präparat A) hat Herr Dr. W. KESSEL im Chemischen Institut der

Josef PIŁSUDSKI Universität gereinigt und dem Verfasser freundlichst zur Verfügung gestellt, die andere (Präparat *B*) ist vom Verfasser selbst in der Technischen Hochschule gereinigt worden. Das vom Verfasser gereinigte und zu den Versuchen benutzte Nitrobenzol wurde durch Nitrieren von chemisch reinem, kristallisiertem Benzol gewonnen. Das Präparat wurde in üblicher Weise sorgfältig gereinigt, mehrmals mit destilliertem Wasser, dann mit schwacher Lauge und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Chlorkalzium in einem Warmbad getrocknet. Nachdem dasselbe viele Male der fraktionierten Kristallisation, sowie einer mehrmals wiederholten fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck und scharfen Trocknung über P_2O_5 unterworfen worden war, der nochmals die fraktionierte Kristallisation folgte, wobei durch geeignete Wahl der Apparate dafür gesorgt wurde, dass auch geringe Spuren von Wasser nicht aufgenommen werden konnten, wurde das so gereinigte Nitrobenzol zum Aufbewahren in kleine, aus dunkelbraunem Glas hergestellte Kolben gefüllt. Nach der Füllung wurden die Kolben in chemisch reiner Stickstoffatmosphäre mit einem Gebläse zugeschmolzen, im Dunkeln aufbewahrt, und

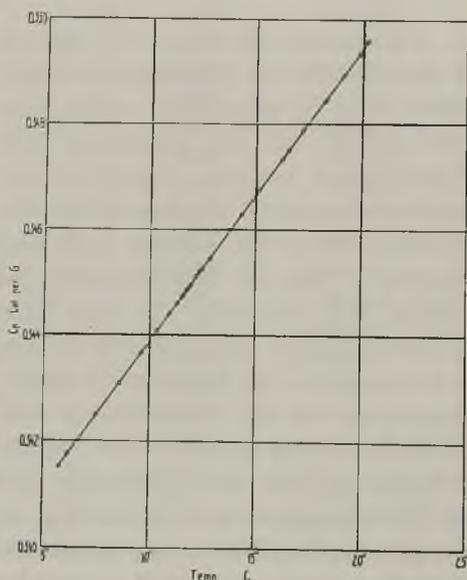


FIG. 6

unmittelbar vor den Messungen ins Kalorimeter her überdestilliert. Das Nitrobenzol wurde im Laufe der Versuche mehrmals auf seine Reinheit mit einem PULFRICH'schen Refraktometer geprüft. Das so gereinigtes Nitrobenzol zeigte einen unveränderlichen Schmelzpunkt von $5,70^\circ \pm 0,001^\circ C$. Eine spätere Kontrolle ergab, dass der Schmelzpunkt viele Monate hindurch innerhalb $0,01^\circ C$ unverändert blieb. Der Schmelzpunkt des Präparates *A* ergab sich auch zu $5,70^\circ \pm 0,01^\circ C$, war also gleich dem des Präparats *B*.

Die Werte für die spezifische Wärme der einzelnen Substanzen, bei verschiedenen Temperaturen, ergaben sich aus den

Messungen der Wärmekapazität des leeren und des mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Kalorimeters.

Die Messergebnisse sind in Tabellen II (Präparat *A*) und III (Präparat *B*) enthalten, und in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Die angeführte Kurve verläuft linear und weist keine Anomalie im

Temperaturbereich von 5 bis 20°C auf. Auf der Kurve sind die Werte für beide Messreihen eingetragen. Die Messergebnisse können durch die Formel:

$$C = 0,338300 + 0,000556 t$$

dargestellt werden.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den mit dieser Formel berechneten Werten ist vollkommen.

Um das Verhalten der spezifischen Wärme rein qualitativ zu untersuchen, wurde auch die Erwärmungs- und Abkühlungskurve für Nitrobenzol aufgenommen. Beide Kurven tragen rein linearen Charakter.

Tabelle II

Heizstrom J in Milli- ampere	Heizzeit in Sekunden	Heizspan- nung in Volt	Mittlere Temperatur °C	Temperatur- differenz °C	Korrigierte Energie- zufuhr in Cal.	Wärme- kapazität des Systems in Cal./°C	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters im Cal./°C.	Spezifische Wärme Cal./°C. gr.
91,0	61,0	8,28	20,265	0,189	8,0008	42,4117	13,7917	0,3495
43,0	120,0	3,87	18,244	0,083	3,5288	42,2968	13,7680	0,3485
42,8	120,3	3,84	17,597	0,139	5,8722	42,2571	13,7591	0,3481
105,3	30,3	10,60	17,451	0,153	6,4795	42,2499	13,7576	0,3480
91,3	60,0	8,29	17,231	0,190	8,0254	42,2378	13,7561	0,3479
42,8	120,1	3,84	16,802	0,083	3,4884	42,2107	13,7487	0,3476
115,6	30,1	10,57	16,582	0,154	6,5000	42,1979	13,7457	0,3475
42,8	120,0	3,85	16,317	0,083	3,4947	42,1850	13,7443	0,3474
91,1	60,1	8,30	15,241	0,191	8,0386	42,1225	13,7309	0,3468
91,0	60,1	8,30	14,683	0,191	8,0237	42,0912	13,7250	0,3465
42,3	120,0	3,80	14,344	0,081	3,4096	42,0712	13,7205	0,3463
115,6	30,0	10,59	14,003	0,154	6,4920	42,0497	13,7146	0,3461
91,3	60,1	8,3	12,879	0,192	8,0512	41,9847	13,7012	0,3455
42,8	120,0	3,83	12,405	0,080	3,3776	41,9605	13,6983	0,3452
115,3	35,0	10,60	11,955	0,180	7,5626	41,9341	13,6923	0,3450
115,6	30,0	10,59	11,609	0,155	6,4932	41,9393	13,7131	0,3448
115,3	60,0	10,60	11,355	0,309	12,9651	41,8973	13,6834	0,3446
115,5	60,4	10,00	10,388	0,295	12,3348	41,8435	13,6730	0,3441
115,3	45,4	10,58	8,605	0,235	9,7939	41,7432	13,6537	0,3431
116,5	30,1	19,46	7,354	0,156	6,4871	41,6710	13,6389	0,3424
91,3	60,1	8,28	7,050	0,193	8,0429	41,6557	13,6374	0,3422
31,3	60,1	8,29	6,294	0,194	8,0621	41,6109	13,6270	0,3418
115,3	30,0	10,58	6,175	0,156	6,4729	41,6045	13,6255	0,3417
92,0	60,2	8,23	6,029	0,194	8,0623	41,5956	13,6241	0,3417
115,5	31,3	10,58	5,820	0,163	6,7654	41,5837	13,6211	0,3415

Anmerkung. Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 Ohm; das Kalorimeter enthielt 81,871 gr Nitrobenzol (Präparat A).

Tabelle III

Heizstrom J in Milli- ampere	Heizzeit in Sekunden	Heizspan- nung in Volt	Mittlere Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur- differenz $^{\circ}C$	Korrigierte Energie- zufuhr in <i>Cal.</i>	Wärme- kapazität des Systems in <i>Cal./^{\circ}C</i>	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters in <i>Cal./^{\circ}C</i>	Spezifische Wärme in <i>Cal./^{\circ}C.gr.</i>
92,3	61,0	9,06	19,109	0,187	7,9184	42,3445	13,7769	0,3489
115,3	30,1	10,60	17,612	0,153	6,4826	42,2579	13,7591	0,3481
115,5	30,0	10,58	17,491	0,153	6,4786	42,2521	13,7591	0,3480
115,4	31,8	10,58	17,268	0,162	6,8613	42,2402	13,7561	0,3479
119,3	30,3	10,98	16,827	0,166	7,0145	42,2090	13,7487	0,3476
91,1	60,3	8,30	16,735	0,191	8,0580	42,2068	13,7472	0,3475
115,9	31,9	10,53	16,375	0,162	6,8449	42,1874	13,7443	0,3474
115,4	35,6	10,58	16,260	0,182	7,6820	42,1802	13,7428	0,3473
120,0	60,0	11,0	15,149	0,332	13,9989	42,1169	13,7294	0,3467
115,6	30,6	10,59	14,580	0,154	13,7260	42,0871	13,7250	0,3464
115,5	30,0	10,58	14,055	0,154	6,4801	42,0536	13,7161	0,3461
91,0	60,1	8,30	13,818	0,191	8,0244	42,0400	13,7131	0,3460
115,6	30,0	10,59	12,496	0,154	6,4928	41,9646	13,6983	0,3453
91,8	60,0	8,23	12,216	0,191	8,0141	41,9503	13,6968	0,3451
91,8	60,1	8,23	11,791	0,191	8,0279	41,9237	13,6894	0,3449
115,5	30,0	10,58	11,528	0,155	6,4814	41,9337	13,7116	0,3447
91,8	60,3	8,23	10,970	0,192	8,0550	41,8787	13,6819	0,3444
91,2	60,1	8,30	9,663	0,192	8,0445	41,8040	13,6671	0,3437
115,3	30,1	10,58	7,521	0,155	6,6582	41,6814	13,6419	0,3425
115,6	31,1	10,60	7,066	0,162	6,7401	41,6565	13,6374	0,3422
42,8	120,1	3,84	6,701	0,139	5,7993	41,6356	13,6330	0,3420
116,5	30,1	10,46	6,191	0,156	6,4871	41,6068	13,6270	0,3418
42,7	120,0	3,83	6,080	0,084	3,4794	41,5981	13,6241	0,3417
42,8	120,1	3,84	5,927	0,124	5,1724	41,5901	13,6226	0,3416
115,3	30,0	10,58	5,354	0,156	6,4734	41,5579	13,6166	0,3413

Anmerkung. Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 *Ohm*; das Kalorimeter enthielt 81,872 *gr* Nitrobenzol (Präparat B).

Die Ergebnisse für eine weitere Reihe von Substanzen sollen in Zukunft mitgeteilt werden.

Zum Schluss, möchte ich die Gelegenheit benutzen und Herrn Prof. Dr. W. H. KEESOM, für die mit mir während meines Aufenthalts im KAMERLINGH ONNES Laboratorium in Leiden durchgeführten vielen wertvollen Besprechungen über die spezifische Wärme, aufs wärmste zu danken. Herrn Assistenten Ing. H. SOCHACKI danke ich für die erteilte technische Hilfe und Herrn Institutsmechaniker C. SKŁODOWSKI für die ausserordentlich präzise Anfertigung des Kalorimeters und der anderen Apparate.

Streszczenie

Ze względu na to, że ewentualne ślady zanieczyszczeń mogą, jak to wykazują rozważania teoretyczne, mieć wielki wpływ na przebieg wartości stałej dielektrycznej i gęstości cieczy w zależności od temperatury, natomiast tam, gdzie chodzi o przemiany energetyczne, wpływ zanieczyszczeń jest minimalny, autor przeprowadził badania ciepła właściwego nitrobenzenu w zależności od temperatury ze szczególnym uwzględnieniem punktu zestalenia.

Aparatura, jaką zbudował autor do pomiarów ciepła właściwego cieczy, była podobna do tej, jakiej używali w Laboratorium Kriogenicznym KAMERLINGH ONNESA w Lejdzie W. H. KEESOM i K. CLUSIUS (9) do badań nad ciekłym helem.

Badaniu poddano 2 różne próbki nitrobenzenu: jedną oczyszczaną przez p. d-ra W. KESSLA w Zakładzie Chemii Uniwersytetu J. PIŁSUDSKIEGO w Warszawie, drugą — oczyszczaną przez autora w I-wszym Zakładzie Fizycznym Politechniki Warszawskiej. Nitrobenzen był przedestylowywany bezpośrednio przed samym pomiarem wprost do kalorymetru; dawkowanie energii było tak przeprowadzane, by nie przeoczyć ewentualnego punktu przemiany.

W celu jakościowego zbadania przebiegu ciepła właściwego nitrobenzenu w zależności od temperatury wyznaczano kilkakrotnie krzywe ogrzewania i ochładzania ciekłego nitrobenzenu w obszarze od 5,70 do 20°C.

Z pomiarów autora wynika, że przebieg ciepła właściwego ciekłego nitrobenzenu w zależności od temperatury można ująć we wzór liniowy:

$$C = 0,33830 + 0,000556 t.$$

Tablice II i III zawierają wyniki pomiarów ciepła właściwego dwóch różnych preparatów nitrobenzenu, a załączony rysunek daje obraz przebiegu ciepła właściwego nitrobenzenu jako funkcji temperatury. Żadnej anomalii w przebiegu ciepła właściwego nie stwierdzono; pomiary powtarzano kilkakrotnie. Zbadano również przebieg ciepła właściwego eteru etylowego, dwusiarczku węgla, benzenu i alkoholu etylowego; wyniki pomiarów ukażą się w dalszych publikacjach.

Z punktu widzenia teorii cieczy bardzo ważne byłoby dokładne zbadanie ciepła właściwego fazy stałej wymienionych substancji; jednakże z powodów od siebie niezależnych autor nie mógł przeprowadzić tych pomiarów.

Literaturverzeichnis

1. ALAN, W., MENZIES, C. and LACOSS, D. A.: *Proc. Nat. Acad. of Sc.* **18**, 144 (1932).

2. BUSSES, W.: *Ann. der Phys.* **75**, 657 (1924).
3. " " *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 910 (1924).
4. DOBIŃSKI, S.: *Acta Phys. Pol.* **1**, 289 (1932).
5. " " *Bull. de l'Acad. Pol. (A)*, 103 (1934).
6. ISNARDI, H.: *ZS. für Phys.* **9**, 153 (1922).
7. van ITTERBEEK, A.: *Nature* **130**, 389 (1932).
8. KAMERLINGH ONNES, H. and BOKS, J. D.: *Comm. Leiden* 170b (1924).
9. KEESOM, W. H. and CLUSIUS, K.: *Comm. Leiden* 219e (1932).
10. " " " " KEESOM, A. P.: *Comm. Leiden* 221 (1932).
11. " " " " KOK, J. A.: *Comm. Leiden* 219c (1931).
12. " " " " " " " " " " " " 219d (1932).
13. " " " " WOLFKE, M.: *Comm. Leiden* 219d (1932).
14. LUGININ, A.: *Ann. chim. phys.* **27**, 105 (1902).
15. MAZUR, J.: *Nature* **126**, 649 (1930).
16. " " " " **126**, 933 (1930).
17. " " " " **127**, 270 (1931).
18. " " " " **127**, 893 (1931).
19. " " " " **128**, 673 (1931).
20. " " " " **128**, 761 (1931).
21. " " " " **143**, 28 (1931).
22. " " *C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 181 (1931).
23. " " *Acta Phys. Pol.* **1**, 47 (1932).
24. " " " " " " **1**, 53 (1932).
25. PARKS, S. G. and TODD, S. S.: *Journ. chem. Phys.* **2**, 440 (1934).
26. RÉGNAULT, V.: *Ann. chim. phys.* **9**, 322 (1843).
27. " " *Pogg. Ann.* **62**, 50 (1844).
28. RICHARDS, Th. W.: *ZS. für Phys. u. Chem.* **33**, 605 (1903).
29. SCHULZE, A.: *Ber. d. Dtsch. phys. Ges.* **14**, 189 (1912).
30. " " " " " " " " **14**, 258 (1912).
31. " " " " " " " " **14**, 344 (1912).
32. TIMOFIEJEW, G.: Dissertation. Kiew (1905).
33. WILLIAMS, J. and DANIELS, K.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 903 (1924).
34. WOLFKE, M. and KEESOM, W. H.: *Comm. Leiden* 190a (1928).
35. " " " MAZUR, J.: *Nature* **126**, 984 (1930).
36. " " " " " " " **127**, 216 (1931).
37. " " " " " " " **127**, 741 (1931).
38. " " " " " " " **127**, 926 (1931).
39. " " " " " " " **128**, 584 (1931).
40. " " " " " " " **128**, 871 (1931).
41. " " " " " " *C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys.* **5**,
201 (1931).
42. WOLFKE, M. and MAZUR, J.: *ZS. für Phys.* **74**, 110 (1932).
43. " " " " " " *Acta Phys. Pol.* **1**, 63 (1932).
44. " " " " " " " " **1**, 71 (1932).

Réalisation de l'échelle internationale de température entre 0 et 660 C*

Realizacja międzynarodowej skali temperatur w zakresie od 0 do 660 C

Par J. ROLIŃSKI et Z. GAJEWSKI, Bureau National Polonais des Mesures,
Section Aréométrie et Thermométrie, Varsovie

(Manuscrit reçu le 19. Janvier 1939)

En se conformant au texte adopté par la VIII^e Conférence Générale des Poids et Mesures qui établit les bases de l'échelle internationale de température, on a réalisé cette échelle entre 0 C et 660 C.

On a élaboré des tables qui simplifient sensiblement les calculs indispensables à l'établissement des thermomètres.

Deux thermomètres à résistance en platine de la maison HERAEUS N-os 140244 et 140245 furent étalonnés en leurs points fixes fondamentaux 0 C, 100 C et 444,6 C; les indications des thermomètres à résistance furent vérifiées à la température de solidification de l'antimoine.

Les mesures furent effectuées à l'aide d'un pont différentiel SMITH et d'un compensateur DIESELHORST.

La présente étude se rattache directement au problème dévolu au Laboratoire de Thermométrie du Bureau National des Mesures et qui consiste à satisfaire aux besoins en matière de thermométrie pratique. Ceci demande la réalisation et l'entretien d'une échelle thermométrique dans un intervalle de température aussi étendu que possible.

Le problème qui se résume à donner une indication précise et non équivoque de la température a été résolu sur le terrain international. Les bases de l'échelle thermométrique dite internationale ont été adoptées à titre provisoire en 1927 par les représentants de 31 pays à la VII^e

* Rapport présenté le 29 septembre 1938 au IX^e Congrès des Physiciens Polonais à Wilno.

Cette étude a aussi formé l'objet d'un rapport présenté au Congrès Général des Chimistes Polonais à Wilno (juillet 1938).

Conférence Générale des Poids et Mesures (3); la VIII^e Conférence y a apporté certaines données supplémentaires (4).

Les règles adoptées demandent, pour réaliser l'échelle thermométrique entre 0 et 660 C, l'emploi d'un thermomètre à résistance en platine ainsi que son étalonnage aux points de fusion de la glace, de l'ébullition de l'eau et de l'ébullition du soufre. La relation entre la température et la résistance électrique est exprimée par la formule

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2);$$

les constantes R_0 , A et B sont déterminées par l'étalonnage. Les mesures de la résistance furent exécutées à l'aide d'un pont différentiel d'après SMITH, constructeur de la Cambridge Co (6), et d'un compensateur DIESELHORST, construit par O. WOLFF à Berlin (5). Ces deux appareils furent vérifiés au Laboratoire des Mesures électriques et physiques, affilié au Bureau National des Mesures et dirigé par le professeur W. KRUKOWSKI, à l'École Polytechnique de Léopol. Les résistances de ces appareils ont été comparées avec l'étalon de l'Ohm, O. WOLFF No 7301, dont la résistance R_{20} est égale à 1.000.000 *Ohm int.* Pour la détermination de la température à l'aide du pont SMITH on a employé un galvanomètre ZERNICKE Zb.; la sensibilité du dispositif de ce galvanomètre de mesure était telle que, pour une variation de la résistance du thermomètre correspondant à une variation de la température à peu près 0,001 C, la déviation du galvanomètre était de 1.2 mm. Pour le dispositif du compensateur de DIESELHORST on employait un galvanomètre SIEMENS-Standard; la sensibilité de ce dispositif était de 0.8 mm. Pour les travaux on a employé deux thermomètres à résistance en platine (construction de HERAEUS, modèle de la PTR, dont la résistance R_0 était d'environ 10 *Ohm*). Pour l'étalonnage à la température de 0 C on se servait de glace obtenue avec de l'eau deux fois distillée; les thermomètres de résistance étaient disposés dans un appareil construit d'après le modèle du Bureau International des Poids et Mesures. Le point 100 C était déterminé à l'aide d'hygromètres CHAPPUIS modèle du BIPM, et d'hygromètres RÉGNAULT.

La température 444.60 C était obtenue dans un four électrique vertical muni d'un tube en silice, soudé en bas; les dimensions des organes essentiels du dispositif correspondaient exactement aux normes adoptées (4). Le thermomètre dont on mesurait la résistance au point d'ébullition du soufre était protégé par un écran de graphite. Le soufre cristallin fut fourni par la maison KAHLBAUM. Enfin on a déterminé dans un four électrique le point de solidification de l'antimoine fondu contenu dans un creuset en graphite avec couvercle. La pression barométrique était déterminée à l'aide d'un baromètre normal FORTIN, vérifié par The National Physical Laboratory.

En raison de la nécessité de nombreux calculs pour réduire à la pression atmosphérique normale la résistance évaluée aux températures d'ébullition de l'eau et du soufre sous des pressions qui en général différaient de la pression normale, on a établi la formule

$$R_{760} = R_0 + \frac{100}{t_p [1 - D(t_p - 100)]} \cdot (R_p - R_0)$$

pour le point d'ébullition de l'eau, R_p étant la résistance correspondant à la pression p sous laquelle la température d'ébullition est t_p .

Pour faciliter les calculs on a dressé un tableau des valeurs de

$$k = \frac{100}{t_p [1 - D(t_p - 100)]}$$

pour les différentes valeurs de p entre 680 et 800 mm de la colonne de mercure, en prenant $D = 0.00015$. Une discussion détaillée montre que les différences entre les valeur D et la valeur adoptée n'introduisent pas d'erreurs dépassant 0.0001 C pour les écarts habituels de la pression atmosphérique par rapport à la pression normale.

Tableau I

Etalonnage des thermomètres de résistance aux points fixes fondamentaux

		R_0	R_{100}	$R_{440.60}$	R_{100}/R_0	$R_{444.60}/R_0$	δ
Echelle internationale de température					≥ 1.390	≥ 2.645	
No 140244	Pont SMITH	10.8520 ₀	15.0996 ₆	28.7679 ₃	1.3914	2.6509	1.489 ₂
	Compensateur DIESELHORST	10.8516 ₆	15.1000 ₅	28.7670 ₃	1.3915	2.6509	
	Différence	0.003 ‰	0.002 ₅ ‰	0.003 ‰			
No 140245	Pont SMITH	10.5312 ₈	14.6544 ₃	27.9196 ₂	1.3915	2.6511	1.493 ₀
	Compensateur DIESELHORST	10.5311 ₂	14.6539 ₂	27.9193 ₇	1.3915	2.6511	
	Différence	0.001 ₅ ‰	0.003 ₅ ‰	0.001 ‰			

Une formule analogue pour le point d'ébullition du soufre est la suivante:

$$R_{t_{60}} = R_p + \frac{D[t_p(t_p - 100) - 444.6(444.6 - 100)] + (444.6 - t_p)}{100} \cdot (R_{100} - R_0).$$

On a aussi calculé les valeurs de la fraction dans l'équation ci-dessus comme fonction de p , en posant invariablement la valeur de D égale à 0.00015. L'erreur qui résulte de cette admission ne dépasse par 0.0015 C.

Les résultats de l'étalonnage des deux thermomètres de résistance N-08 140244 et 140245 sont réunis dans le tableau I.

L'intensité du courant qui passait par les thermomètres pour la mesure de leur résistance était de 5 mA dans le cas du pont SMITH, 2 mA dans le cas du compensateur DIESELHORST.

Les valeurs trouvées des relations: R_{100}/R_0 et $R_{444.60}/R_0$ prouvent que la condition adoptée par la VIII^e Conférence Générale établissant la pureté du platine est réalisée. La comparaison des résultats d'étalonnage obtenus à l'aide des deux dispositifs différents prouve que leur concordance est suffisante, les différences observées étant de 0.001 % à 0.0035 %.

En s'appuyant sur les données numériques fournies par les mesures à l'aide du pont différentiel SMITH on a obtenu les équations suivantes relatives aux thermomètres de résistance examinés:

pour le thermomètre No 140244

$$R_t = 10.8520_0 (1 + 3.97246 \cdot 10^{-3} t - 5.8280 \cdot 10^{-7} t^2),$$

pour le thermomètre No 140245

$$R_t = 10.5312_8 (1 + 3.97360 \cdot 10^{-3} t - 5.8456 \cdot 10^{-7} t^2).$$

Le tableau I donne aussi la valeur caractéristique δ qui entre dans la formule connue de CALLENDAR (1, 2).

Après l'étalonnage des thermomètres les auteurs ont procédé à leur vérification en les utilisant pour déterminer le point de solidification de l'antimoine. Leur résistance fut mesurée à l'aide du pont SMITH. L'antimoine qui a servi aux mesures fut fourni par la maison KAHLBAUM comme métal normal pour l'échelle internationale de température. Avec chaque thermomètre on a exécuté trois déterminations. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.

Dans le tableau II les valeurs R_{sb} désignent les résistances obtenues pour les thermomètres à résistance; les valeurs correspondantes de t sont calculées d'après les équations données plus haut pour lesdits thermomètres.

Conformément aux prescriptions de la VIII^e Conférence Générale des Poids et Mesures on a adopté pour le point de solidification de l'antimoine la température de 630.50 C. Par conséquent les résultats de nos mesures doivent être considérés comme satisfaisants.

Tableau II

Vérification des thermomètres à résistance au point de solidification de l'antimoine

	R_{Sb}	t C
No 140244	35.5175	630.50
	35.5181	630.51
	35.5171	630.48
	moyenne 630.50	
No 140245	34.4700	630.54
	34.4698	630.53
	34.4698	630.53
	moyenne 630.53	

La détermination du point de solidification de l'antimoine est particulièrement importante, parce qu'on s'en sert comme point thermométrique pour réaliser le secteur 660 ± 1063 C en employant des thermocouples en platine-platine rhodié.

Streszczenie

Opierając się na tekście, ustanawiającym podstawy międzynarodowej skali temperatur, przyjętym przez VIII Konferencję Generalną Miar i Wag, zrealizowano tę skalę w zakresie temperatur 0 ± 660 C. Opracowano tablice, znacznie upraszczające obliczenia, konieczne przy wzorcowaniu termometrów.

Wywzorcowano dwa platynowe termometry oporowe firmy HERAEUS Nr 140244 i Nr 140245 w podstawowych punktach 0 C, 100 C i 444.6 C oraz sprawdzono wskazania tych termometrów oporowych w temperaturze krzepnięcia antymonu. Pomiary były wykonywane przy użyciu mostku różnicowego SMITHA oraz kompensatora DIESELHORSTA.

Bibliographie

1. CALLENDAR, H. L.: *Phil. Trans.* **178**, 161 (1887).
2. " G. S.: *Phil. Mag.* **14**, 729 (1932).
3. Comptes Rendus des Séances de la Septième Conférence Générale des Poids et Mesures réunie à Paris en 1927, pp. 94 + 99.
4. Comptes Rendus des Séances de la Huitième Conférence Générale des Poids et Mesures réunie à Paris en 1933, pp. 73 + 78.
5. DIESELHORST, H.: *ZS. für Instrumentenkunde* **28**, 1 (1908).
6. SMITH, F. E.: National Physical Laboratory. Collected Researches. Vol. IX, 219 + 245 (1913).

Dans le cas de constituants lourds de masse:

$$m = 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ gr}$$

chacun, la constante κ est:

$$\kappa = 2,734 \cdot 10^{-43} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{sec}^{-2}.$$

La formule (B) donne alors

$$\kappa_o = 1,0 \cdot 10^5 \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{sec}^{-2}.$$

La constante d'attraction $\kappa_{n,e}$ du neutron (n) et du positon (e) est alors égale à:

$$\kappa_{n,e} = m_n \cdot m_e \cdot \kappa_o = \frac{m_e}{m_n} \cdot m_n \cdot m_n \cdot \kappa_o = \frac{m_e}{m_n} \cdot \kappa_{n,n}.$$

Comme $\kappa_{n,n} = 2,734 \cdot 10^{-43}$ et $\frac{m_e}{m_n} = \frac{1}{1840}$, on trouve pour $\kappa_{n,e}$:

$$(C) \quad \kappa_{n,e} = 1,485 \cdot 10^{-46} \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{sec}^{-2}.$$

La force d'attraction F s'exprime, conformément à cette hypothèse, par la formule

$$F = -3\kappa_o \cdot \frac{m_n \cdot m_e}{r_{n,e}^4}; \quad (3\kappa_o = 3 \cdot 10^5 \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{sec}^{-2}).$$

Procédons au calcul de l'énergie mécanique totale E du mouvement circulaire du positon autour du neutron, supposé en repos.

Si ω désigne la vitesse de rotation du positon, m_e la masse du positon et r la distance entre le positon et le neutron, on a pour l'énergie totale E l'expression:

$$(D) \quad E = \frac{m_e}{2} r^2 \omega^2 - \frac{\kappa_{n,e}}{r^3}.$$

L'égalité de la force d'attraction $\frac{3\kappa_{n,e}}{r^4}$ et de la force centrifuge: $m_e r \omega^2$ s'exprime par l'équation:

$$(E) \quad m_e \cdot r \cdot \omega^2 = \frac{3\kappa_{n,e}}{r^4}.$$

En éliminant ω de (D) et (E) et en résolvant par rapport à E on obtient:

$$(F) \quad E = \frac{\kappa_{n,e}}{2} \frac{1}{r^3}.$$

Conformément à la définition du moment magnétique, le rapport du moment magnétique \mathfrak{M}_e dû au mouvement de rotation du positon à la quantité de mouvement $m_e r^2 \omega$ du positon est:

$$(G) \quad \frac{\mathfrak{M}_e}{m_e r^2 \omega} = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e c}.$$

En éliminant ω de (E) et (G) on trouve pour \mathfrak{M}_e :

$$(H) \quad \mathfrak{M}_e = \frac{1}{2} \frac{e}{c} \cdot \sqrt{\frac{3\chi_{n,e}}{m_e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{r}}.$$

En substituant dans (H) et (F) les valeurs numériques:

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ unités électrostatiques,}$$

$$\chi_{n,e} = 1,485 \cdot 10^{-46} \text{ gr}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{sec}^{-2},$$

$$m_e = 9 \cdot 10^{-28} \text{ gr}; \quad c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec,}$$

on obtient:

$$E = 0,742 \cdot 10^{-67} \frac{1}{r^8} \text{ C. G. S.,}$$

ou bien, en unités de masse atomique:

$$E = 0,497 \frac{10^{-43}}{r^8} \text{ unités de masse atomique}$$

et

$$\mathfrak{M}_e = 5,58 \cdot \frac{10^{-30}}{\sqrt{r}} = 11,9 \cdot \frac{10^{-7}}{\sqrt{r}} \mu_k,$$

où μ_k est le „magnéton nucléaire“:

$$\mu_k = 4,97 \cdot 10^{-24} \text{ erg/gauss.}$$

En admettant que l'énergie totale E provient de l'énergie des masses du neutron et du positon on aura pour le défaut de masse Δm_p du proton l'expression:

$$\Delta m_p = m_n + m_e - m_p = \frac{E}{c^2}.$$

En tenant compte de l'expression de E et en résolvant l'équation obtenue par rapport à r on a:

$$r = \sqrt[3]{\frac{0,0497}{\Delta m_p}} \cdot 10^{-14}.$$

Comme le défaut de masse du proton en unités de masse atomique est

$$\Delta m_p = 0,0015,$$

on obtient pour le rayon de l'orbite circulaire du positon en rotation autour du neutron la valeur numérique suivante:

$$r = 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm.}$$

Pour le moment magnétique \mathfrak{M}_e on trouve alors:

$$\mathfrak{M}_e = 6,65 \mu_k.$$

\mathfrak{M}_e est le moment magnétique dû au mouvement du positon autour du neutron. Si l'on désigne par μ_n le moment magnétique du neutron, on a pour le moment total μ_p du proton l'expression:

$$(I) \quad \mu_p = \mathfrak{M}_e + \mu_n.$$

II. Si l'on désigne par $\mathfrak{M}_{n,z}$ le moment magnétique d'un proton en rotation autour du centre commun de rotation des constituants lourds du noyau, par μ_p le moment magnétique du proton et par μ_n le moment magnétique d'un neutron, on aura pour le moment magnétique $M_{n,z}$ d'un noyau formé de $(n-z)$ neutrons et de z protons l'expression suivante:

$$M_{n,z} = z \cdot \mathfrak{M}_{n,z} + (n-z) \mu_n + z \cdot \mu_p,$$

où (5)

$$\mathfrak{M}_{n,z} = 1,06 \cdot \sqrt{\frac{S_n}{n-1}} \cdot \mu_k$$

et

$$S_n = 1 + \frac{1}{8} \sum_1^{\frac{n-2}{2}} \text{cosec}^3 \left(k \frac{\pi}{n-1} \right) \text{ pour } n \text{ pair,}$$

$$S_n = 1 + \frac{1}{8} \cdot \left[0,5 + \sum_1^{\frac{n-3}{2}} \text{cosec}^3 \left(k \frac{\pi}{n-1} \right) \right] \text{ pour } n \text{ impair.}$$

On appliquera ces formules au neutron ($n=2$; $z=1$) et à l'hélium ($n=4$; $z=2$).

Alors:

$$M_{2,1} = \mathfrak{M}_{2,1} + \mu_n + \mu_p = 0,23 \mu_k + \mu_n + \mu_p,$$

(J)

$$\frac{1}{2} M_{4,2} = \mathfrak{M}_{4,2} + \mu_n + \mu_p = 0,88 \mu_k + \mu_n + \mu_p,$$

car:

$$\mathfrak{M}_{2,1} = 0,23 \mu_k; \quad \mathfrak{M}_{4,3} = 0,88 \mu_k.$$

En partant des formules (I) et (J) on calculera le moment magnétique $M_{2,1}$ du deuton, la valeur absolue du moment magnétique $|\mu_p|$ du proton et la valeur absolue du moment magnétique $|\mu_n|$ du neutron, en tenant compte des faits démontrés par l'expérience: que

$$|\mu_n| < |\mu_p|$$

et que le moment magnétique $M_{4,2}$ de l'hélium est nul:

$$M_{4,2} = 0.$$

En éliminant $\mu_p + \mu_n$ des équations (J) on trouve pour le moment magnétique du deuton:

$$\mu_D = M_{2,1} = -(\mathfrak{M}_{4,2} - \mathfrak{M}_{2,1}) = -0,65 \cdot \mu_k.$$

En substituant dans la seconde équation (J) et l'équation (I) les valeurs absolues $|\mu_n|$ et $|\mu_p|$ de μ_n et μ_p on aura, en tenant compte du fait que $|\mu_n| < |\mu_p|$, divers cas à envisager:

$$(a_1) \quad 0 = 0,88\mu_k - |\mu_n| - |\mu_p|,$$

$$(a_2) \quad 0 = 0,88\mu_k + |\mu_n| - |\mu_p|,$$

$$(b_1) \quad 6,65\mu_k = |\mu_p| + |\mu_n|,$$

$$(b_2) \quad 6,65\mu_k = |\mu_p| - |\mu_n|.$$

En combinant les formules (a₁) et (b₁), (a₁) et (b₂), enfin (a₂) et (b₂) on obtient des résultats n'ayant aucun sens.

Il ne nous reste donc que la combinaison (a₂), (b₁) d'où l'on tire pour $|\mu_n|$ et $|\mu_p|$ les valeurs numériques suivantes:

$$|\mu_p| = 3,77 \cdot \mu_k; \quad |\mu_n| = 2,88 \cdot \mu_k.$$

Si l'on tient compte de la précession des protons et des neutrons autour de leur axe commun de rotation, les valeurs numériques calculées de $|\mu_p|$ et $|\mu_n|$ sont les valeurs maximum.

Si l'on désigne par ψ l'angle de nutation et si l'on admet que:

$$\cos \psi = \frac{l}{k}, \quad (l < k),$$

où k et l sont des nombres entiers, on aura:

$$|\mu_p| = 3,77 \mu_k \frac{l}{k}; \quad |\mu_n| = 2,88 \mu_k \frac{l}{k}.$$

En particulier, on trouve les valeurs suivantes de $|\mu_p|$ et $|\mu_n|$ correspondant à diverses valeurs du quotient l/k .

l/k	1/2	2/3	3/4	4/5
$ \mu_p $	1,88 μ_k	2,50 μ_k	2,83 μ_k	3,01 μ_k
$ \mu_n $	1,44 μ_k	1,92 μ_k	2,16 μ_k	2,30 μ_k

Les valeurs numériques de $|\mu_p|$ et $|\mu_n|$ déterminées expérimentalement (1, 2) sont comprises entre les limites suivantes:

$$6,0 \mu_k < |\mu_D| < 8,5 \mu_k,$$

$$2,0 \mu_k < |\mu_p| < 3,00 \mu_k,$$

$$1,7 \mu_k < |\mu_n| < 3,00 \mu_k.$$

La théorie n'est pas donc en désaccord avec l'expérience. Elle ne donne strictement que la limite supérieure de $|\mu_p|$ et $|\mu_n|$.

Pour le moment magnétique d'un noyau on doit donc admettre l'expression*

$$M_{n,z} = z \cdot \mathfrak{M}_{n,z} + (n - z) |\mu_n| - z \cdot |\mu_p|$$

et pour la relation entre $|\mu_n|$ et $|\mu_p|$ l'équation

$$|\mu_n| + |\mu_p| = 6,65 \mu_k.$$

III. Il y a encore deux questions qui exigent une réponse:

- 1) la question de l'existence d'un proton de charge double;
- 2) la question de la coexistence de deux positons.

Pour répondre à la première question on doit se figurer un modèle de proton à deux charges.

On peut imaginer un proton à deux charges formé de deux positons en circulation sur une orbite circulaire commune autour d'un neutron en repos. Les positons sont situés symétriquement par rapport au neutron.

* En appliquant cette expression au noyau du 3_7L_i pour lequel $\mathfrak{M}_{7,3} = 1,017 \mu_k$ (valeur calculée d'après l'expression théorique) on trouve en posant $|\mu_p| = 3,77 \mu_k$ et $|\mu_n| = 2,88 \mu_k$ que $n_{7,3} = 3,29 \mu_k$. Cette valeur est en accord avec la valeur $3,25 \mu_k$ déterminée expérimentalement par I. I. RABI, S. MILLMAN, P. BUSCH et J. R. ZACHARIAS (3).

Ce modèle est possible si la force d'attraction $\frac{3x_{n,e} + 3/16x_{e,e}}{r^4}$ appliquée à un positon est plus grande que la force de répulsion $\frac{e^2}{4r^2}$ des deux positons.

Il faut donc que

$$\frac{3x_{n,e} + 3/16x_{e,e}}{r^4} > \frac{e^2}{4r^2},$$

où r est le rayon de l'orbite circulaire.

La condition d'existence d'un positon à double charge conformément à nos hypothèses est donc:

$$r < \frac{2}{e} \sqrt{3x_{n,e} + 3/16 \cdot x_{e,e}},$$

c'est-à-dire

$$r < 10^{-13} \text{ cm.}$$

La possibilité de l'existence d'un positon de double masse et à double charge exige que la force d'attraction $\frac{3x_{e,e}}{r^4}$ soit plus grande que la force de répulsion $\frac{e^2}{r}$, c'est-à-dire que

$$\frac{3x_{e,e}}{r^4} > \frac{e^2}{r^2},$$

ou

$$r < \frac{1}{e} \sqrt{3x_{e,e}}.$$

Comme $x_{e,e} = 8,3 \cdot 10^{-50}$, il en suit

$$r < 10^{-15} \text{ cm.}$$

IV. La force qui agit entre les composants lourds et les composants légers des noyaux et qui détermine les mouvements des particules lourdes à l'intérieur du noyau devrait être, comme on vient de voir, proportionnelle au produit des masses des corpuscules qui s'attirent et inversement proportionnelle à la 4^e puissance de leur distance r_{12} :

$$F = -3x_0 \frac{m_1 m_2}{r_{12}^4}.$$

La force avec laquelle s'attirent les composants lourds et légers des noyaux devrait dépendre des masses de ces corps de la même manière que la force de gravitation de NEWTON. Il est donc naturel de supposer que les forces internucléaires sont de la même nature que la gravitation.

La gravitation de deux masses d'après cette supposition est égale à:

$$F = m_1 \cdot m_2 \left\{ \frac{C}{r^2} + \frac{3\alpha_0}{r^4} \right\},$$

où

$$C = 6,675 \cdot 10^{-8} \text{ gr}^{-1} \cdot \text{cm}^8 \text{ sec}^{-2},$$

$$3\alpha_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ gr}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{sec}^{-2}.$$

Il est facile de se rendre compte que pour des distances r de l'ordre des dimensions nucléaires, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-13} cm , le terme $3\alpha_0 r^{-4}$ est considérablement plus grand que le terme $C r^{-2}$, tandis que pour des distances de quelques centaines de kilomètres c'est le terme $C r^{-2}$ qui est prépondérant vis à vis du terme $3\alpha_0 r^{-4}$.

A ce point de vue la gravitation apparaît comme agent prépondérant dans un espace de dimensions très grandes en réglant les mouvements des astres et de même dans un espace de dimensions très petites comme le noyau où elle règle les mouvements des particules lourdes (neutrons, protons) et des particules légères (positons).

Streszczenie

Przyjmując jako punkt wyjścia następujące dwie hipotezy:

1) proton zbudowany jest z neutronu i krążącego dokoła niego positonu;

2) siła mechaniczna z jaką przyciągają się positon z neutronem jest proporcjonalna do iloczynu ich mas m_n i m_e i odwrotnie proporcjonalna do 4. potęgi ich odległości r :

$$F = - \frac{3\alpha_0 m_n m_e}{r^4},$$

zbudowano model protonu, który pozwolił na obliczenie momentów magnetycznych protonu, neutronu i deutonu.

Obliczone na tej zasadzie wartości liczbowe są zgodne z wartościami oznaczonymi na drodze doświadczalnej.

Bibliographie

1. ESTERMANN, J., SIMPSON, O. C. and STERN, O.: *Phys. Rev.* **52**, 535 (1937).
2. FRISCH, R. and STERN, O.: *ZS. für Phys.* **85**, 4 (1933).
3. RABI, I. I., MILLMAN, S., BUSCH, P. and ZACHARIAS, J. R.: *Phys. Rev.* **55**, 526 (1939).
4. WIŚNIEWSKI, F. J.: *Acta Phys. Polon.* **6**, 125 (1937).
5. " " " " " " **6**, 335 (1937).
6. " " " " " " **7**, 5 (1938).
7. " " " " " " **7**, 207 (1939).
8. " " " " " " **7**, 245 (1939).

Über die spezifische Wärme des Äthyläthers*

O zależności ciepła właściwego eteru etylowego od temperatury

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

(Eingegangen am 18. Februar 1939)

Mit der in früheren Arbeit des Verfassers über Nitrobenzol benutzten Apparatur wurde die spezifische Wärme des Äthyläthers, in Abhängigkeit von der Temperatur, von $+20^{\circ}$ bis -112° bestimmt. Um das Verhalten der spezifischen Wärme schon rein qualitativ zu untersuchen, wurde auch seine Erwärmungs- und Abkühlungskurve aufgenommen. Die spezifische Wärme des Äthyläthers ist linear von der Temperatur abhängig und weist im erwähnten Temperaturgebiet keine Anomalie auf. Die Versuchsergebnisse werden mitgeteilt und besprochen. Es konnte festgestellt werden, dass kein Umwandlungspunkt im flüssigen Äthyläther existiert.

Wie bereits aus den Messungen von H. ISNARDI (6) hervorgeht, weist die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers eine temperaturabhängige Anomalie auf, d. h. in der Nähe des Schmelzpunktes, jedoch deutlich oberhalb desselben, tritt im flüssigen Zustand ein scharfes Maximum auf. Äthyläther verhält sich also ähnlich, wie flüssiges Helium im Umwandlungspunkte. Es liegt daher nahe auch beim Äthyläther zwei verschiedene Flüssigkeitszustände zu vermuten.

In einer früheren Arbeit (8, 9) hat der Verfasser die Versuchsergebnisse von ISNARDI bestätigt und einen scharfen Abfall der Dielektrizitätskonstante bei -105°C , wo der Äthyläther noch flüssig war, gefunden.

Weiterhin hat der Verfasser die Dichte des Äthyläthers in Abhängigkeit von der Temperatur für den flüssigen Zustand, unmittelbar vom Schmelzpunkt an, gemessen (10, 11).

Um die Existenz des vermuteten Umwandlungspunktes zu bestätigen und seine Temperatur zu bestimmen hat Prof. M. WOLFKE gemeinsam mit

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

dem Verfasser (18, 19, 20), die Erwärmungskurve im fraglichen Temperaturintervall sorgfältig untersucht.*

Die im KAMERLINGH ONNES Laboratorium an Helium vorgenommenen Forschungen ergaben, dass die Untersuchung der spezifischen Wärme die genaueste Methode zur Bestätigung der Existenz eines Umwandlungspunktes darstellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bereits kleinste Spuren von Verunreinigungen einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Dielektrizitätskonstante und der Viskosität ausüben können. Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dagegen, wo die energetische Umwandlung die entscheidende Rolle spielt, ist der Einfluss von kleinen Verunreinigungen unwesentlich. Die Untersuchungen über die spezifische Wärme des Äthyläthers wurden daher in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.

Einzelne Werte für die spezifische Wärme des Äthyläthers sind bereits von BATTIELLI (5), SCHULZE (16), KEYES und BEATTIE (7), NADEJDINE (13), REGNAULT (15), FORCH (4), SUTHERLAND (17), de HEEN (5), AOYAMA und KAUDA (1) bestimmt worden, jedoch stimmen diese Messergebnisse nicht überein. Die spezifische Wärme des Äthyläthers unter Druck haben BENNEWITZ und WENDROTH (3) bestimmt. Neuerdings haben PARKS und HAUFFMAN (14) diesbezügliche systematische Untersuchungen angestellt; sie haben aber lediglich im Gebiet von $+20^{\circ}\text{C}$ bis zum Schmelzpunkt des Äthyläthers 6 Punkten bestimmt; es kann daher aus diesen Messungen nicht auf die eventuelle Existenz eines Umwandlungspunktes geschlossen werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung und der benutzten Messmethode ist in früherer Arbeit des Verfassers über die spezifische Wärme des Nitrobenzols (12) enthalten. Für Äthyläther wurde, wegen seiner verhältnismässig hohen Temperatur, ein Gemisch aus flüssiger Luft und Äthylalkohol, bezw. aus flüssiger Luft und Petroläther im Ausenbad benutzt. Im allgemeinen stieg die Badtemperatur infolge der Wärmezufuhr aus der Umgebung ganz von selbst mit dem Gang der Messung entsprechender Geschwindigkeit.

Während der Messungen wurden verschiedene Heizstösse angewendet und stets die Temperaturerhöhung festgestellt. Die Heizstromstärke lag zwischen 30 und 120 Milliampere. Besonders zahlreiche Punkte wurden in der Gegend um -107°C bestimmt, da dort der Verlauf der spezifischen Wärme von grösstem Interesse ist. Die Messungen wurden bei Temperaturen ausgeführt, wo der Äthyläther noch vollkommen flüssig war.

Der zu den Versuchen benutzte Äthyläther wurde sorgfältig gerei-

* Dr J. ROLIŃSKI hat auf Anregung von Prof. M. WOLFKE die Erwärmungskurve des Äthyläthers und anderer Flüssigkeiten, mit eigens dazu konstruierten Apparaten, bestimmt und unsere Ergebnisse bestätigt.

Tabelle Ia

Heizstrom I in Milliampere	Heizzeit t in Sekunden	Heizspannung in Volt	Mittlere Temperatur t °C	Temperatur differenz Δt	Korrigierte Energie- zufuhr Cal.	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters Cal./°C	Wärme- kapazität des Systems Cal./°C	Spezifische Wärme Cal./°C.gr.
115,2	30,2	10,58	20,517	0,140	6,5031	13,8036	46,3153	0,5546
90,3	60,0	8,20	18,036	0,170	7,8509	13,7695	46,1945	0,5531
43,9	120,0	3,96	16,047	0,080	3,6870	13,7428	46,0980	0,5520
43,6	120,0	3,92	15,522	0,079	3,6249	13,7339	46,0709	0,5516
113,0	30,2	10,32	14,380	0,135	6,2253	13,7205	46,0177	0,5510
91,6	60,0	8,30	12,840	0,176	8,0806	13,6997	45,9430	0,5500
90,2	60,0	8,20	11,841	0,171	7,8459	13,6894	45,8980	0,5495
112,5	31,5	10,32	11,103	0,141	6,4662	13,6834	45,8663	0,5490
115,3	30,0	10,57	10,131	0,141	6,4649	13,6701	45,8189	0,5484
43,7	120,0	3,92	9,466	0,079	3,6350	13,6641	45,7895	0,5480
43,3	120,0	3,88	9,197	0,078	3,5650	13,6597	45,7757	0,5479
43,3	120,0	3,90	9,033	0,078	3,5835	13,6582	45,7684	0,5478
90,0	90,0	8,18	8,548	0,171	7,8377	13,6552	45,7490	0,5475
43,8	120,0	3,93	8,212	0,080	3,6529	13,6008	45,7328	0,5473
43,3	120,0	3,89	6,750	0,078	3,5750	13,6330	45,6640	0,5464
43,8	120,0	3,93	6,477	0,0800	3,6532	13,6285	45,6613	0,5463
90,3	120,1	8,2	5,747	0,345	15,7300	13,6196	45,6155	0,5458
43,9	120,0	3,95	3,961	0,081	3,6812	13,5973	45,5305	0,5448
43,2	120,0	3,89	3,644	0,078	3,5675	13,5944	45,5164	0,5446
43,2	120,0	3,89	3,541	0,078	3,5675	13,5944	45,5129	0,5445
43,0	120,2	3,88	1,217	0,078	3,5484	13,5647	45,4023	0,5431
43,3	120,1	3,89	0,833	0,079	3,5796	13,5588	45,3829	0,5429
44,0	120,0	3,95	0,242	0,081	3,6907	13,5513	45,3549	0,5425
43,3	120,0	3,89	-1,436	0,079	3,5772	13,5321	55,2770	0,5415
43,3	120,0	3,89	-3,002	0,079	3,5776	13,5113	45,2017	0,5406
43,4	120,0	3,88	-5,135	0,079	3,5772	13,4846	45,1006	0,5393
43,3	120,0	3,88	-7,262	0,079	3,5686	13,4608	45,0024	0,5381
43,3	120,0	3,89	-12,233	0,080	3,5803	13,4015	44,7695	0,5351
43,3	360,0	3,89	-17,613	0,2414	10,7452	13,3377	44,5175	0,53190
43,3	120,1	3,89	-21,847	0,081	3,5796	13,2902	44,3206	0,5294
43,8	120,0	3,92	-25,713	0,083	3,6533	13,2457	44,1430	0,5271
153,0	45,0	13,90	-27,149	0,3851	16,9710	13,2264	44,0733	0,5262
43,3	120,0	3,88	-27,890	0,081	3,5754	13,2204	44,0415	0,5258
43,4	120,0	3,89	-28,174	0,0816	3,5930	13,2160	44,0271	0,5256
90,5	60,0	8,20	-29,400	0,180	7,8974	13,1997	43,9680	0,5249
43,9	120,0	3,92	-33,817	0,084	3,6670	13,1492	43,7634	0,5223
114,2	30,2	10,36	-34,973	0,145	6,3418	13,1344	43,7081	0,5216

Tabelle Ib

Heizstrom I in Milliampere	Heizzeit t in Sekunden	Heizspannung in Volt	Mittlere Temperatur t °C	Temperatur differenz Δt	Korrigierte Energie- zufuhr <i>Cal.</i>	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters <i>Cal./°C</i>	Wärme- kapazität des Systems <i>Cal./°C</i>	Spezifische Wärme <i>Cal./°C. gr</i>
115,3	30,2	10,58	-37,306	0,150	6,5383	13,1062	43,5984	0,5202
92,6	60,0	8,40	-37,993	0,190	8,2834	13,0987	43,5670	0,5198
43,4	120,0	3,89	-39,658	0,083	3,5962	13,0765	43,4867	0,5188
43,3	120,3	3,89	-42,824	0,0830	3,5977	13,0364	43,3364	0,5169
43,3	120,0	3,89	-43,395	0,083	3,5889	13,0320	43,3120	0,5166
43,9	120,0	3,92	-44,344	0,085	3,6670	13,0186	43,2653	0,5160
43,8	120,0	3,89	-45,380	0,084	3,6309	13,0023	43,2126	0,5154
90,5	120,0	8,20	-47,736	0,367	15,8033	12,9726	43,1008	0,5140
43,6	120,1	3,89	-49,904	0,084	3,6187	12,9429	42,9955	0,5127
43,3	135,2	3,90	-51,641	0,095	4,0566	12,9207	42,9129	0,5116
44,0	120,0	3,92	-52,784	0,086	3,6778	12,9058	42,8576	0,5110
43,6	120,2	3,89	-56,294	0,085	3,6235	12,8569	42,6861	0,5089
43,4	120,0	3,88	-58,301	0,084	3,5922	12,8316	42,5912	0,5077
43,4	120,1	3,88	-60,923	0,085	3,5959	12,7945	42,4626	0,5061
43,6	120,0	3,90	-62,580	0,086	3,6286	12,7738	42,3838	0,5051
44,0	120,0	3,92	-62,957	0,087	3,6807	12,7678	42,3650	0,5049
43,5	120,0	3,89	-63,565	0,085	3,6112	12,7634	42,3388	0,5045
43,4	120,1	3,88	-64,946	0,085	3,5793	12,7515	42,2789	0,5037
43,8	150,0	3,88	-67,880	0,105	4,4349	12,6951	42,6951	0,5020
43,2	120,0	3,89	-69,855	0,085	3,5881	12,6639	42,0202	0,5008
90,6	90,0	8,20	-71,944	0,284	11,8988	12,6328	41,9157	0,4995
115,4	30,8	10,56	-76,067	0,160	6,6815	12,5719	41,7113	0,4971
44,0	120,0	3,92	-78,989	0,089	3,6853	12,5259	41,5633	0,4954
91,6	60,2	8,30	-82,631	0,197	8,1518	12,4666	41,3767	0,4932
91,6	90,1	8,30	-87,003	0,297	12,2046	12,3939	41,1810	0,4906
91,0	60,3	8,28	-90,038	0,198	8,0879	12,3464	40,9980	0,4888
91,0	60,2	8,28	-94,126	0,198	8,0862	12,2796	40,7882	0,4863
91,0	60,1	8,26	-97,183	0,198	8,0552	12,2321	40,6340	0,4845
91,4	60,0	8,20	-100,128	0,198	8,0200	12,1846	40,4839	0,4828
92,0	60,0	8,16	-103,006	0,199	8,0354	12,1327	40,3312	0,4810
91,2	60,0	8,26	-105,232	0,200	8,06460	12,0956	40,2167	0,4797
91,0	60,1	8,25	-106,236	0,200	8,0512	12,0778	40,1637	0,4791
93,4	60,1	8,50	-108,181	0,213	8,5152	12,0377	40,0556	0,4780
92,8	60,1	8,43	-110,481	0,210	8,3923	11,9784	39,9160	0,4766
92,4	60,1	8,50	-111,854	0,212	8,4265	11,9398	39,8293	0,4758

Anmerkung. Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 Ohm;
das Kalorimeter enthielt 48,623 gr Äthyläthers.

Tabelle IIa

Heizstrom I in Milliamperen	Heizzeit t in Sekunden	Heizspannung in Volt	Mittlere Temperatur t °C	Temperatur differenz Δt Grad. C.	Korrigierte Energie- zufuhr Cal.	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters Cal./°C	Wärme- kapazität des Systems Cal./°C	Spezifische Wärme Cal./°C. gr.
115,4	30,3	10,58	20,192	0,141	6,5362	13,7962	46,2962	0,5544
97,0	30,1	8,90	17,198	0,100	4,59.2	13,7576	46,1533	0,5526
115,3	30,0	10,57	15,725	0,140	6,4621	13,7368	46,0809	0,5518
112,3	60,0	10,32	14,447	0,267	12,2914	13,7220	46,0215	0,5510
114,0	30,1	10,49	13,178	0,138	6,3631	13,7057	45,9606	0,5502
90,3	60,1	8,20	12,528	0,171	7,8672	13,6983	45,9309	0,5499
43,3	120,0	3,89	11,402	0,078	3,5736	13,6849	45,8783	0,5492
114,0	30,2	10,46	10,783	0,139	6,3673	13,6775	45,8492	0,5488
91,8	60,0	8,33	9,753	0,177	8,1254	13,6686	45,8040	0,5482
114,2	34,1	10,45	9,202	0,157	7,1961	13,6612	45,7778	0,5479
43,8	120,0	3,93	9,192	0,080	3,6526	13,6597	45,7757	0,5479
104,3	60,1	9,60	8,898	0,299	10,6414	13,6567	45,7622	0,5477
112,0	30,2	10,30	8,461	0,135	6,1611	13,6537	45,7440	0,5474
114,2	31,0	10,46	7,524	0,143	6,5490	13,6404	45,6992	0,5469
43,8	120,0	3,93	6,582	0,080	3,6534	13,6300	45,6546	0,5463
114,2	30,2	10,46	6,338	0,1400	6,3807	13,6255	45,6419	0,5462
43,0	120,0	3,96	5,273	0,079	3,6144	13,6137	45,5931	0,5455
43,0	120,0	3,88	3,692	0,078	3,5420	13,5959	45,5196	0,5446
43,3	120,0	3,89	3,576	0,079	3,5758	13,5944	45,5140	0,5445
115,4	30,1	10,58	2,438	0,143	6,4910	13,5810	45,4614	0,5439
44,0	120,0	3,92	1,134	0,081	3,6624	13,5647	45,3994	0,5431
43,8	120,0	3,92	0,816	0,080	3,6458	13,5588	45,3823	0,5429
115,2	30,0	10,57	-0,617	0,143	6,4647	13,5424	45,3161	0,5420
43,4	120,1	3,88	-1,792	0,079	3,5793	13,5261	45,2588	0,5413
91,8	60,8	8,33	-4,817	0,182	8,2305	13,4905	45,1177	0,5395
43,4	120,0	3,89	-6,155	0,080	3,5867	13,4727	45,0529	0,5387
43,3	120,1	3,89	-10,604	0,080	3,5828	13,4193	44,8442	0,5361
91,5	60,1	8,30	-15,233	0,1812	8,0867	13,3675	44,6305	0,5333
43,3	150,0	3,89	-18,842	0,101	4,4983	13,3258	44,4629	0,5312
102,2	31,9	11,20	-22,656	0,146	6,4730	13,2842	44,2883	0,5289
43,3	120,1	3,90	-25,818	0,082	3,5962	13,2427	44,1365	0,5270
90,5	60,2	8,20	-27,590	0,180	7,9227	13,2234	44,0551	0,5260
90,5	61,1	8,20	-28,140	0,180	7,9098	13,2160	44,0283	0,5256
91,8	60,2	8,30	-28,625	0,185	8,1352	13,2100	44,0536	0,5253
43,3	120,0	3,89	-31,027	0,082	3,5855	13,1804	43,8919	0,5239
43,5	120,4	3,89	-33,908	0,083	3,6158	13,1477	43,7590	0,5222

Tabelle IIb

Heizstrom I in Milliampere	Heizzeit t in Sekunden	Heizspannung in Volt	Mittlere Temperatur τ °C	Temperatur differenz $\Delta\tau$ Grad. C.	Korrigierte Energie- zufuhr <i>Cal.</i>	Wärme- kapazität des leeren Kalorimeters <i>Cal./°C</i>	Wärme- kapazität des Systems <i>Cal./°C</i>	Spezifische Wärme <i>Cal./°C.gr.</i>
43,9	120,0	3,92	-35,598	0,084	3,6645	13,1269	43,6790	0,5212
43,5	120,1	3,89	-37,929	0,083	3,6070	13,0987	43,5693	0,5198
44,0	120,0	3,93	-39,227	0,085	3,6833	13,0824	43,5079	0,5190
115,3	30,0	10,58	-40,288	0,151	6,5398	13,0705	43,4591	0,5184
43,4	120,0	3,89	-42,824	0,083	3,5946	13,0364	43,3364	0,5169
43,9	120,0	3,92	-43,874	0,085	3,6669	13,0290	43,2921	0,5163
90,5	60,0	8,20	-45,180	0,183	7,9073	13,0053	43,2226	0,5155
44,0	120,0	3,92	-46,226	0,085	3,6759	12,9904	43,1714	0,5149
115,2	30,1	10,28	-48,513	0,147	6,3320	12,9607	43,0620	0,5135
92,2	120,1	8,30	-50,117	0,380	16,3276	12,9414	42,9864	0,5125
43,5	120,0	3,89	-52,370	0,084	3,6080	12,9133	42,8797	0,5112
43,3	120,1	3,89	-55,402	0,084	3,5953	12,8702	42,7301	0,5094
43,6	120,1	3,89	-58,279	0,085	3,6210	12,8316	42,5917	0,5077
91,3	60,0	8,12	-59,499	0,187	7,9667	12,8153	42,5332	0,5070
91,3	60,0	8,12	-61,913	0,188	7,9681	12,7797	42,3926	0,5055
44,0	120,0	3,94	-62,778	0,087	3,6721	12,7708	42,3744	0,5050
43,3	120,0	3,89	-63,380	0,085	3,5946	12,7649	42,3468	0,5046
43,5	120,1	3,89	-64,414	0,085	3,6144	12,7500	42,2962	0,5040
43,6	121,5	3,89	-65,407	0,087	3,6653	12,7337	42,2452	0,5034
43,5	120,1	3,89	-69,563	0,086	3,6155	12,6699	42,0361	0,5010
43,2	120,0	3,89	-71,145	0,086	3,5884	12,6447	41,9557	0,5000
115,0	30,1	10,43	-73,373	0,154	6,4256	12,6135	41,8466	0,4987
43,3	120,3	3,89	-78,814	0,087	3,5977	12,5274	41,5706	0,4955
43,5	139,0	3,89	-80,579	0,101	4,1886	12,4977	41,4794	0,4944
91,5	60,1	8,30	-84,516	0,197	8,1306	12,4369	41,2808	0,4921
91,0	60,1	8,30	-88,881	0,198	8,1422	12,3642	41,0557	0,4895
90,0	60,0	8,27	-92,010	0,197	8,0482	12,3137	40,8962	0,4876
91,0	60,0	8,26	-96,923	0,198	8,0416	12,2366	40,6473	0,4847
91,0	60,1	8,26	-99,439	0,199	8,0566	12,1995	40,5228	0,4832
90,8	60,1	8,28	-101,921	0,200	8,0685	12,1550	40,3915	0,4817
92,0	60,0	8,16	-104,502	0,201	8,0354	12,1090	40,2552	0,4802
91,0	60,1	8,28	-105,637	0,200	8,0801	12,0882	40,1946	0,4795
90,8	60,1	8,26	-107,435	0,201	8,0439	12,0526	40,0963	0,4784
92,7	60,2	8,43	-109,213	0,210	8,3965	12,0095	39,9911	0,4773
92,3	60,0	8,42	-111,212	0,209	8,3244	11,9561	39,8679	0,4762

Anmerkung. Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 500 Ohm;
das Kalorimeter enthielt 48,625 gr Äthyläthers.

nigt und unmittelbar vor den Messungen direkt ins Kalorimeter herüberdestilliert.

Als Ausgangsprodukt wurde chemisch reiner Äthyläther zur Analyse benutzt. Zum Zwecke der weiteren Reinigung wurde der Äthyläther mit einer Wasserlösung von Chlorkalzium gemischt, mit destilliertem Wasser gewaschen und mit einer wässrigen Lösung von Natriumkarbonat geschüttelt. Auf diese Weise wurden die möglicherweise vorhandenen Spuren von Alkohol beseitigt. Nach dieser Behandlung wurde der Äthyläther mit Chlorkalzium getrocknet und 12 Stunden lang über metallischem Natrium gekocht, danach destilliert und als mittlere Fraktion nochmals 5 Stunden lang über metallischem Natrium gekocht. Die mittlere Fraktion aus einer weiteren Destillation wurde, in gleicher Weise wie Nitrobenzol, in dunkelbraunen Glaskolben aufbewahrt. Das lange Kochen des Äthyläthers über metallischem Natrium war notwendig, um ihn vollständig von Wasser Spuren zu befreien, da bekanntlich Äthyläther mit 1,3% Wasser eine azeotrope Mischung bildet, die durch Destillation nur schwer getrennt werden kann. Die Reinheit des Äthyläthers wurde ebenfalls refraktometrisch geprüft.

Es wurden zwei verschiedene Portionen von Äthyläther untersucht und mit jeder einige Messreihen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tab. I und II enthalten und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Übereinstimmung der Daten in beiden Tabellen lässt nichts zu wünschen übrig.

Die spezifische Wärme des Äthyläthers ändert sich, bis auf Grössen, die innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegen, proportional zur Temperatur.

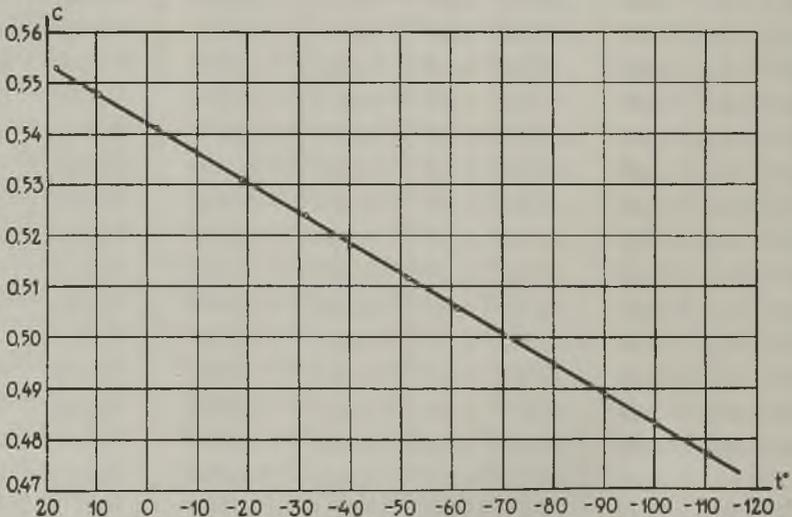


FIG. 1

Die Messergebnisse können durch die Formel:

$$C = 0,54239 + 0,00059563 t$$

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

Die den Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur darstellende Kurve (Fig. 1) verläuft ganz linear und weist im Temperaturbereich von 20 bis -111°C keine Anomalie auf.

Um das Verhalten der spezifischen Wärme noch rein qualitativ zu untersuchen, wurde auch die Erwärmungs- und Abkühlungskurve für Äthyläther aufgenommen. Beide Kurven verlaufen ebenfalls ganz linear.

Die von Verfasser erzielten Messergebnisse stimmen mit denen von PARKS und HAUFFMAN (14) vollkommen überein.

Das unmittelbare Resultat der vorliegenden Untersuchungen besteht natürlich vor allem in der Feststellung, dass keine Rede von der Existenz eines Umwandlungspunkte im Äthyläther sein kann.

Zum Schluss möchte ich nicht versäumen, Herrn Assistenten Ing. H. SOCHACKI für seine wertvolle technische Hilfe bei den langwierigen Untersuchungen zu danken.

Streszczenie

Już z prac ISNARDIEGO (6) wynika, że stała dielektryczna eteru etylowego w punkcie -108°C , a więc jeszcze w fazie ciekłej, wykazuje skok swej wartości. Kierując się analogią do przebiegu całego szeregu zjawisk fizycznych w helu można było oczekiwać, że i w eterze etylowym występuje prawdopodobnie w pobliżu temperatury zestalenia punkt przemiany jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą. W jednej ze swoich prac poprzednich autor potwierdził w zupełności wyniki badań ISNARDIEGO co do przebiegu wartości stałej dielektrycznej. Razem z prof. M. WOLFKEM (18, 19, 20) przeprowadził autor ponadto badania krzywej ogrzewania eteru, które wykazały istnienie anomalii w punkcie -105° .

W związku z całokształtem badań, jakie ostatnio przeprowadził autor nad kilku cieczami, wykonane zostały przezeń systematyczne pomiary ciepła właściwego eteru etylowego w zależności od temperatury w obszarze od $+20^{\circ}\text{C}$ do punktu zestalenia.

Szczegółowy opis aparatury na wzorach lejdejskich aparatury oraz me-

* Również dr J. ROLIŃSKI z inicjatywy prof. M. WOLFKEGO skonstruował identyczną aparaturę i w Instytucie Fizycznym Muzeum Przemysłu wyznaczył krzywą ogrzewania eteru etylowego i innych cieczy; badania dr ROLIŃSKIEGO potwierdziły istnienie anomalii.

tody pomiaru zamieszczony został w pracy poprzedniej (12). Pomiary nad dwiema różnymi porcjami specjalnie oczyszczanego eteru powtarzane były kilkakrotnie, dając zawsze wyniki powtarzalne; szczególną uwagę zwracano na okolice punktu zestalenia. Okazało się, że przebieg ciepła właściwego eteru etylowego nie wykazuje absolutnie żadnej anomalii, któraby świadczyła o istnieniu dwóch różnych stanów ciekłych.

Z pomiarów autora wynika, że przebieg ciepła właściwego eteru etylowego w zależności od temperatury można ująć we wzór liniowy:

$$C = 0,54239 + 0,00059563 t.$$

Z powodów od siebie niezależnych autor nie mógł przeprowadzić zamierzonych badań nad ciepłem właściwym fazy stałej eteru etylowego.

Literaturverzeichnis

1. AOYAMA, S. and KAUDA, E.: *Sc. Rep. Tohoku, Univ* **24**, 119 (1935).
2. BATTELLI, A.: *Phys. ZS.* **9**, 671 (1908).
3. BENNEWITZ, K. und WENDROTH, H.: *ZS. für Phys. Chem.* **125**, 111 (1928).
4. FORCH, C.: *Ann. der Phys.* **12**, 202 (1903).
5. de HEEN, P.: *Phil. Mag.* **26**, 467 (1888).
6. ISNARDI, H.: *ZS. für Phys.* **9**, 153 (1922).
7. KEYES, F. G. und BEATTIE, J. A.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 1753 (1924).
8. MAZUR, J.: *Nature* **126**, 649 (1930).
9. " " *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 181 (1931).
10. " " *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 349 (1931).
11. " " *Nature* **127**, 236 (1931).
12. " " *Acta Phys. Pol.* **7**, 290 (1939).
13. NADEJDINE, A.: *J. d. russ. phys.-chem. Ges.* **16**, 222 (1884).
14. PARKS, G. S. und HAUFFMAN, H. M.: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **48**, 2789 (1926).
15. REGNAULT, V.: *Mém. de l'Acad.* **26**, 262 (1862).
16. SCHULZE, F.: *Phys. ZS.* **26**, 153 (125).
17. SUTHERLAND, W.: *Phil. Mag.* **26**, 298 (1888).
18. WOLFKE, W. und MAZUR, J.: *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 357 (1931).
19. " " " " " *Nature* **127**, 236 (1931).
20. " " " " " *ZS. für Phys.* **74**, 110 (1932).

Contribution à la technique des mesures de l'émission secondaire d'électrons*

Przyczynek do techniki pomiarów wtórnej emisji elektronów

Par W. MAJEWSKI, Institut National des Télécommunications à Varsovie

(Manuscrit reçu le 28 février 1939)

L'auteur présente quelques résultats préliminaires concernant la technique des mesures de l'émission secondaire. Pour ce but on a construit deux modèles de lampes électroniques et on a étudié leurs propriétés.

Introduction

L'émission secondaire, considérée jusqu'à présent plutôt comme un phénomène parasite des tubes électroniques, a été utilisée dernièrement dans les constructions nouvelles de ces tubes. L'intérêt essentiel des lampes à émission secondaire consiste dans le fait qu'elles offrent des possibilités énormes d'applications pratiques dans la télévision, dans le film sonore etc., en permettant d'amplifier fidèlement les courants les plus faibles, de l'ordre du millième de microampère. Ces lampes donnent un gain d'amplification surpassant de beaucoup de fois celui du meilleur amplificateur à lampes électroniques ordinaires; elles introduisent une inertie plus faible que celle des lampes ordinaires et permettent d'amplifier presque sans limite les très hautes fréquences. Pour le moment il est difficile de prédire toutes les applications possibles dans la technique dont elles sont capables.

Le phénomène de l'émission secondaire est mal connu jusqu'à présent. Les données expérimentales qu'on possède à ce sujet sont incomplètes et se prêtent mal à une explication uniforme. De même la technique de mesure de ce phénomène n'est ni suffisamment élaborée, ni appropriée aux besoins actuels.

* Résumé du travail (13) présenté au IX^e Congrès des Physiciens Polonais à Wilno (28 septembre — 1 octobre 1938) et au X^e Congrès des Electriciens Polonais à Gdynia, 1938.

Dans ces circonstances il n'est peut être pas sans intérêt de présenter quelques résultats des études préliminaires sur la technique des mesures de l'émission secondaire qui sont exposés dans la présente note.

Le but de ce travail était restreint. L'auteur s'est proposé d'examiner quelques méthodes de ces mesures au point de vue de leur commodité et de la facilité de varier les valeurs de différents paramètres qui y entrent en jeu. Il fallait donc renoncer à une précision poussée loin, en se contentant pour le moment d'indications générales qui pourraient faciliter dans la suite le choix de la méthode la plus convenable pour des mesures précises.

L'auteur a construit deux modèles de lampes pour cette étude. La construction de l'une d'elles a été basée sur les considérations de M. HABANN (4) et sur les principes de construction d'un oscillographe cathodique; l'autre ressemble au multiplicateur dynamique de M. FARNSWORTH.

I. Lampe à filament incandescent

A. Description de la lampe. Un tube à essais (Fig. 1) comprend deux parties. La première renferme un filament de tungstène porté à l'incandescence, entouré par un cylindre métallique polarisé négativement. Le rôle de ce cylindre consiste à concentrer les électrons émis par le filament. Les électrons passent par deux diaphragmes polarisés positivement qui agissent comme une lentille convergente, et pénètrent dans la seconde partie du tube avec des vitesses définies par le potentiel du diaphragme S_2 (Fig. 1). Dans cette partie du tube se trouvent trois cibles: la cible 3 a le même potentiel que le diaphragme S_2 , entre les cibles 1 et 2 il y a une différence de potentiel. Les connexions électriques sont représentées sur la fig. 2.

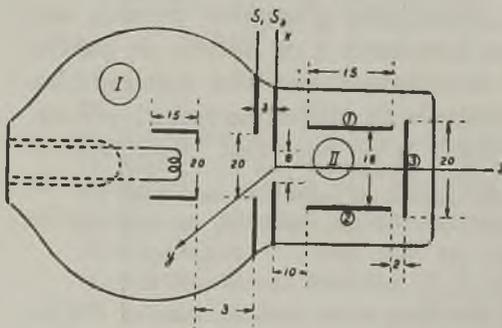


FIG. 1

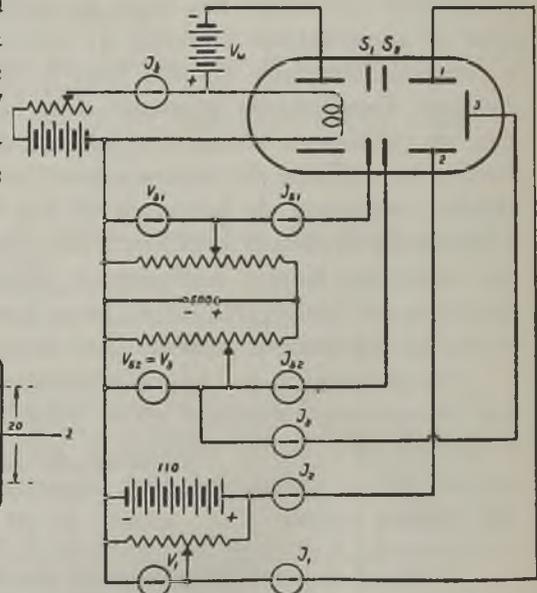


FIG. 2

Tableau I

$\frac{E v / \text{cm} \cdot 10^3}{H \text{ gauss.}}$	0		$\frac{v_0}{2}$		v_0	
$\frac{dx}{dz}$	$= \infty$	$\alpha t = \text{arc cos} \left(-\frac{a}{A_2 \alpha} \right)$	$\alpha t = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots$			
	$= 0$	$\alpha t = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$	$\alpha t = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$			$\alpha t = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$
$\frac{d^3x}{dz^3}$	$= \infty$	$\alpha t = \text{arc cos} \left(-\frac{a}{A_2 \alpha} \right)$				
	> 0	$\alpha t = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$				$\alpha t = \pi, 3\pi, \dots$
	$= 0$					$\alpha t = \text{arc cos} \left(-\frac{A_2 \alpha}{a} \right)$ pour chaque t
< 0		$\alpha t = \pi, 3\pi, \dots$				$\alpha t = 0, 2\pi, \dots$
A_2	$\frac{v_0}{\gamma H}$		$\frac{v_0}{2\gamma H}$		0	négat.
x	$= 0$ pour $\alpha t = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$ (oscille entre $0 = e \cdot 2A_2$)					
z	$= 0$ pour $\alpha t = 0$					
$x = f(z)$ traject. d'un élect.	cercle	(fig. 3a)	(fig. 3b, courbe I)	(fig. 3b, courbe II)	(le long d'axe Z) (fig. 3b pour $H = 5 \text{ gauss.}$)	(fig. 3b, courbe III)

Avec une certaine approximation on peut admettre que dans la seconde partie du tube le champ électrique est uniforme et que sa direction est perpendiculaire aux cibles 1 et 2. Le pinceau d'électrons sera donc dévié sur son trajet vers la cible qui a un potentiel plus élevé (p. ex. vers la cible 2). En produisant dans cette partie du tube un champ magnétique uniforme dont la direction est perpendiculaire à celle du champ électrique, on peut faire agir sur les électrons une nouvelle force dont la direction est inverse de celle du champ électrique. De cette façon, en faisant varier la grandeur de l'une de ces forces, on peut varier la trajectoire des électrons.

B. Les trajectoires des électrons. Le mouvement d'un électron dans la seconde partie du tube est défini pour un cas général par l'équation suivante:

$$\frac{\vec{d}v}{dt} = -\gamma \vec{E} - \gamma [\vec{v} \vec{H}], \quad (1)$$

où \vec{E} désigne le vecteur du champ électrique, \vec{H} — le vecteur du champ magnétique et $\gamma = e/m$ (m — masse du électron, e — sa charge électrique). Pour le cas considéré les composantes des vecteurs \vec{E} et \vec{H} ont les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} E_x = E, \quad E_y = E_z = 0, \\ H_x = H_z = 0, \quad H_y = H. \end{aligned} \quad (1a)$$

En écrivant explicitement les équations pour les composantes du vecteur $\frac{\vec{d}v}{dt}$ qui correspondent à l'équation (1) on obtient après un calcul facile les équations:

$$\begin{aligned} \ddot{v}_x + \gamma^2 H^2 v_x &= 0, \\ \ddot{v}_z + \gamma^2 H^2 v_z &= \gamma^2 E H. \end{aligned} \quad (2)^*$$

En admettant les conditions initiales:

$$\begin{aligned} (v_x)_{t=0} &= 0, \quad (\dot{v}_x)_{t=0} = -\gamma E + \gamma v_0 H, \\ (v_z)_{t=0} &= v_0, \quad (\dot{v}_z)_{t=0} = 0, \quad x_{t=0} = 0, \quad y_{t=0} = 0 \end{aligned} \quad (2a)$$

et en intégrant deux fois les équations écrites ci-dessus (2), on trouve finalement:

* $\ddot{v}_x = \frac{d^2x}{dt^2}$; $\ddot{v}_z = \frac{d^2z}{dt^2}$.

$$x = A_2(1 - \cos \alpha t) = \frac{v_0 H - E}{\gamma H^2} (1 - \cos \gamma H t), \quad (3a)$$

$$z = at + A_2 \sin \alpha t = \frac{E}{H} \cdot t + \frac{v_0 H - E}{\gamma H^2} \sin \gamma H t. \quad (3b)$$

Ces équations déterminent la trajectoire d'un électron; elle est une courbe plane dont l'allure dépend du paramètre $a = \frac{E}{H}$. Les résultats de

la discussion de ces équations sont donnés dans le tableau I. Les différentes formes des trajectoires sont montrées sur les figures 3a et 3b; on a admis pour la vitesse initiale d'un électron $v_0 = 12.10^8$ cm/sec., pour l'intensité du champ électrostatique $E = 60$ V/cm.. D'après cette analyse on peut se rendre compte des dimensions qu'on doit donner à la seconde partie du tube et de la position convenable des cibles. Elles sont représentées sur les figs. 3a et 3b par des traits pointillés. Sur

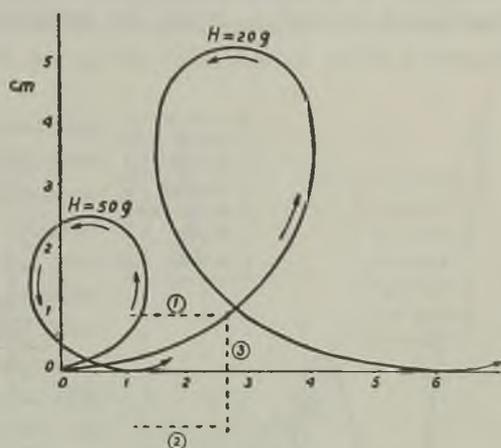


FIG. 3a

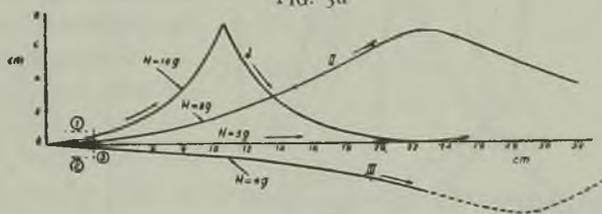


FIG. 3b

la fig. 4 on a représenté la section de la seconde partie du tube et les

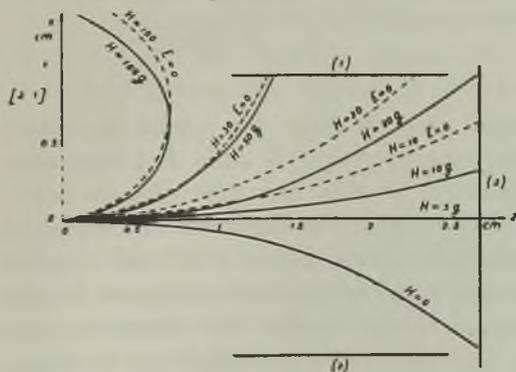


FIG. 4

trajectoires des électrons pour les différentes valeurs des intensités du champ magnétique

C. Caractéristiques de la lampe. En faisant varier l'intensité du champ magnétique on mesure les intensités des courants dans les circuits des cibles 1, 2 et 3 pour les différentes valeurs des paramètres. Les résultats ob-

dans les circuits correspondants une augmentation d'intensité du courant. En cas d'absence d'émission secondaire l'intensité du courant devrait décroître tout le temps et dans cet intervalle elle devrait être représentée sur la fig. 5 par des traits pointillés. On peut facilement vérifier ceci en donnant aux cibles 1 et 2 le même potentiel (alors $E = 0$). On trouve alors les variations d'intensité du courant indiquées par la courbe en traits pleins sur la fig. 7. Pour des intensités du champ magnétique trop grandes (de l'ordre de 100 gauss) les électrons primaires sont si fortement déviés à l'entrée même de la seconde partie du tube (fig. 4) qu'ils n'atteignent pas les cibles.

En réalité les phénomènes qui ont lieu dans les tubes sont plus compliqués, ce qui résulte du fait que le champ électrique et le champ magnétique ne sont pas rigoureusement uniformes, le champ magnétique dissipé embrasse la première partie du tube, donc ses variations ne restent guère sans influence sur l'intensité du flux des électrons primaires, la section du faisceau électronique n'est pas suffisamment petite. Néanmoins, les résultats de ces essais préliminaires montrent que la lampe du type décrit peut être facilement adaptée aux mesures quantitatives de l'émission secondaire. Un grand avantage de la lampe de ce type est celui qu'elle donne à l'expérimentateur qui étudie l'émission secondaire beaucoup de liberté pour la variation des valeurs des différents paramètres qui y entrent en jeu, et que les faisceaux des électrons primaires et secondaires sont séparés presque sur toute la longueur de leurs trajectoires.

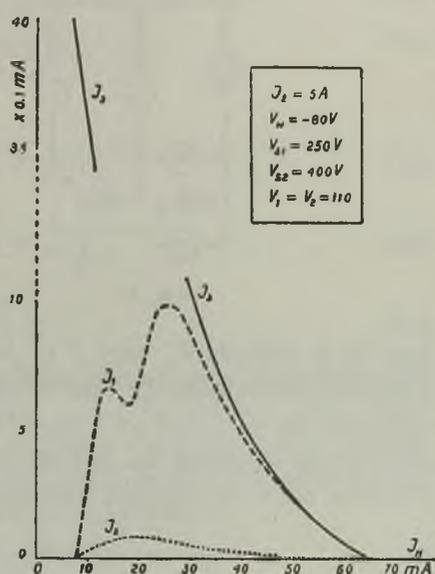


FIG. 7

II. Lampe à photocathode

A. Description de la lampe. Le deuxième modèle du tube étudié (fig. 8) contient une grille métallique A placée symétriquement entre deux plaques K et K_1 . La plaque K est une photocathode à surface composée du type $Ag - Ag_2O - Cs$. Les connexions électriques sont indiquées sur la fig. 8. Les électrons (i_p) émis par la photocathode K laquelle est éclairée par un faisceau lumineux sont accélérés par un champ

électrique et se dirigent vers la grille A . Là une partie d'eux ($\alpha_a i_k$) est captée par la grille, l'autre ($\alpha_1 i_k$) traverse la grille et frappe la cathode K_1 en provoquant sur sa surface une émission d'électrons secondaires. On peut envisager deux cas: le potentiel de la cathode K_1 est inférieur au potentiel de la grille (fig. 8a), alors les électrons secondaires émis par la sur-

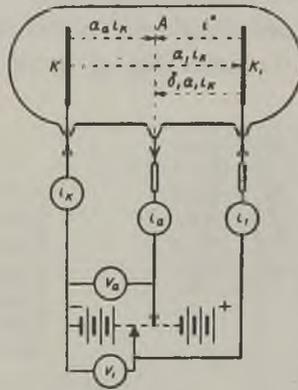


FIG. 8a

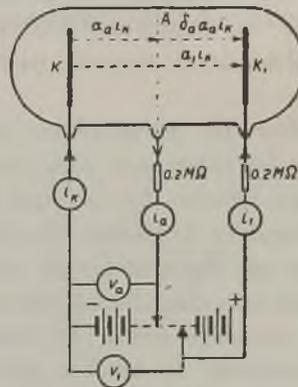


FIG. 8b

face de la cathode K_1 vont à la grille—on observe une augmentation de l'intensité du courant i_a ; dans le cas inverse (fig. 8b) c'est la cathode K_1 qui attire les électrons secondaires émis par la grille—on observe dans les circuits une inversion du sens du courant et une augmentation d'intensité. On aura donc les relations suivantes:

$$a) \quad \underline{0 \leq V_1 \leq V_a} \text{ (fig. 8a)}$$

$$i_k = i_a - i_1, \quad (4a)$$

$$i_a = \alpha_a i_k + \delta_1 \alpha_1 i_k + i'', \quad (4b)$$

$$i_1 = \delta_1 \alpha_1 i_k - \alpha_1 i_k + i''. \quad (4c)$$

On a désigné par i'' le photo-courant de la cathode K_1 , produit par la lumière dispersée sur la surface de la photocathode K , par δ_1 le coefficient de l'émission secondaire de la surface K_1 .

$$b) \quad \underline{0 < V_a < V_1} \text{ (fig. 8b)}$$

$$i_k = i_a - i_1, \quad (5a)$$

$$i_a = \alpha_a i_k - \delta_a \alpha_a i_k, \quad (5b)$$

$$i_1 = -\alpha_1 i_k - \delta_a \alpha_a i_k. \quad (5c)$$

Pour les cas limites on pourra écrire:

$\alpha) \underline{V_1 = 0}$

$$i_{k0} = i_{a0} - i_{10}, \tag{6a}$$

$$i_{a0} = i_{k0} + i_0'', \tag{6b}$$

$$i_{10} = i_0''. \tag{6c}$$

$\beta) \underline{V_1 = V_a}$

$$i_k = i_a - i_1, \tag{7a}$$

$$i_a = \alpha_a i_k, \tag{7b}$$

$$i_1 = -\alpha_1 i_k. \tag{7c}$$

Il résulte d'après ces relations que:

$$\alpha_a = \frac{i_a}{i_k} \text{ pour } V_a = V_1, \tag{8a}$$

$$\alpha_1 = \frac{i_1}{i_k} \text{ pour } V_a = V_1, \tag{8b}$$

donc

$$\alpha_a + \alpha_1 = 1. \tag{8c}$$

Il faut remarquer que les relations écrites ci-dessus sont justes pour des densités insignifiantes du flux électronique, c.-à-d. quand on peut négliger les charges spatiales. De même si la distance des électrodes est trop petite, il peut y avoir une influence du potentiel de l'électrode K_1 sur l'intensité du flux d'électrons émis par la photocathode K .

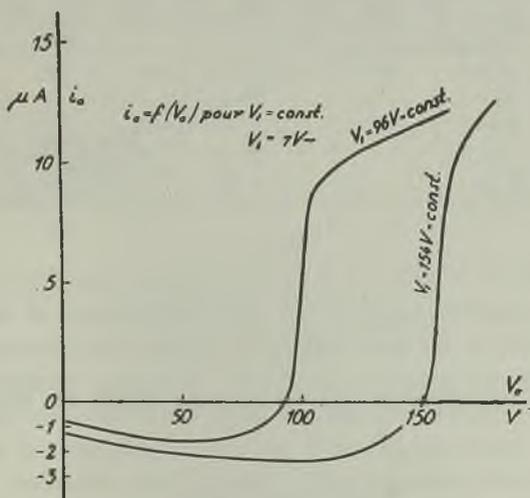


FIG. 9

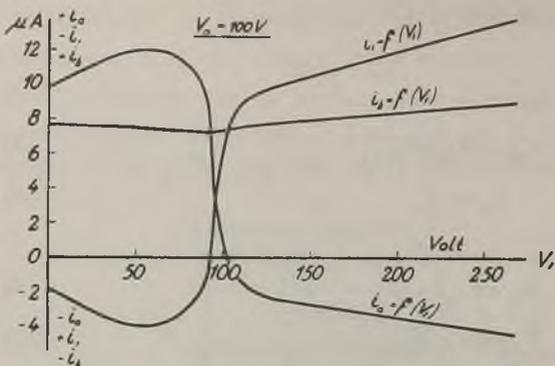


FIG. 10

B. Caractéristiques de la lampe. On a mis en évidence les caractéristiques de la lampe, en faisant varier les valeurs des paramètres. Certaines de ces caractéristiques sont représentées sur les fig. 9, 10 et 11.

C. Applications de la lampe pour les mesures de l'émission secondaire et de la photoémission. D'après

les données qu'on trouve ci-dessus on voit que la lampe de ce type peut être employée pour l'étude de l'émission secondaire. En admettant que $i'' = 0$, on a pour le cas où $0 < V_1 < V_x$ la relation suivante:

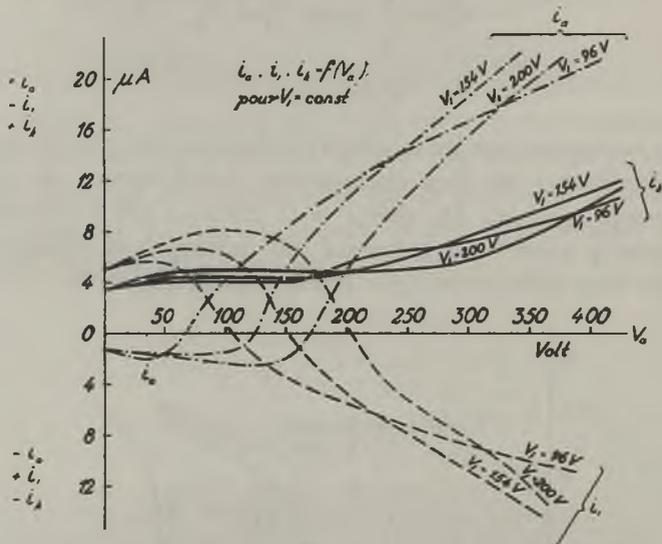


FIG. 11

$$\delta_1 = \frac{i_a - \alpha_a i_k}{\alpha_1 i_k} = \frac{i_1 + \alpha_1 i_k}{\alpha_1 i_k} \tag{9}$$

Le coefficient d'amplification (α) du courant photo est donné par la relation

$$\alpha = \frac{i_a}{i_h} = \alpha_a + \delta_1 \alpha_1 \tag{10}$$

On calcule les valeurs approximatives des coefficients α_a et α_1 au moyen des formules (8a) et (8b).

Pour la lampe décrite ci-dessus on a:

$$(i_a)_{V_a=V_1} = 1,5 \mu A,$$

$$(|i_1|)_{V_a=V_1} = 3,5 \mu A,$$

$$(i_k)_{V_a=V_1} = 4,9 \mu A,$$

donc

$$\alpha_a = \frac{1,5}{4,9} = 0,29 \approx 0,3,$$

$$\alpha_1 = \frac{3,5}{4,9} = 0,71 \approx 0,7.$$

Les valeurs des coefficients de l'émission secondaire calculées pour la plaque K_1 sont inscrites dans le tableau II.

Tableau II

V_a	$V_a - V_1$	V_1	δ_1	V_a	$V_a - V_1$	V_1	δ_1
500	100	400	3,1	400	100	300	3,4
	200	300	3,1		200	200	3,1
	300	200	3		300	100	2,7
	400	100	2,5		350	50	1,7
	450	50	2,2				

D. Préparation de la photocathode K . On a préparé la photocathode de la manière suivante. Une plaque d'argent bien nettoyée a été convenablement oxydée pendant une série de décharges électriques dans une atmosphère d'oxygène sous une pression de quelques *mm* de mercure. Ensuite on a introduit dans le tube du caesium et on a chauffé le tube entier à la température de 190 à 210°C. Pendant le chauffage on a observé les variations du courant thermionique entre l'électrode K et la grille A (la tension entre elles a été 85 V). Les intensités de ce

courant sont représentées en fonction du temps sur la fig. 12; au-dessous de l'axe des abscisses on a inscrit la température. On a interrompu le chauffage du tube aussitôt que l'intensité du courant a dépassé le deuxième maximum.

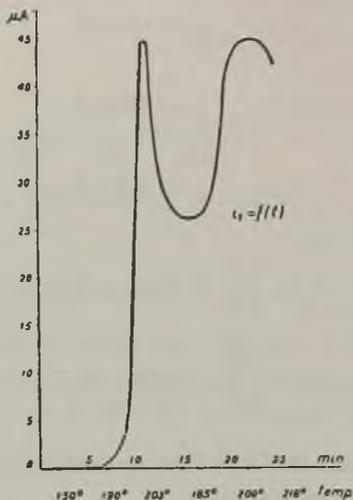


FIG. 21

Conclusions

Les données expérimentales concernant l'émission secondaire qu'on trouve dans la bibliographie technique et scientifique sont souvent en désaccord complet. Cela tient non seulement à la grande complexité du phénomène, mais aussi au fait qu'on a employé différentes méthodes de mesure qui peuvent donner des résultats non pouvant pas être comparés. Dans cet état de choses il serait très désirable de consacrer plus d'attention à la technique même des mesure dans ce domaine. Dernièrement on peut noter certaines tentatives dans cette direction. Par exemple au Laboratoire de l'Institut de la *A. E. G.* on a élaboré une méthode oscillographique pour l'étude de l'émission secondaire (9).

Je tiens pour mon devoir à remercier M. le Prof. Dr J. GROSZKOWSKI, Directeur de l'Institut, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Streszczenie

Autor podaje wyniki wstępnych badań mających na celu zebranie danych orientacyjnych z dziedziny techniki pomiarów wtórnej emisji elektronów, która nie jest dotychczas w wystarczającym stopniu opracowana. Opisano dwa modele lamp elektronowych, wykonane w Państwowym

Instytucie Telekomunikacyjnym. Jedna z tych lamp posiadała katodę żarzoną oraz układ elektrod specjalnie zaprojektowany w taki sposób, aby za pomocą pola magnetycznego można było rozdzielić strumienie elektronów wtórnych i pierwotnych. Dla zdania sobie sprawy z możliwych w tej lampie przebiegów elektronów znaleziono równania ich torów. Następnie na drodze doświadczalnej zdjęto cały szereg charakterystyk lampy w funkcji różnych czynników. Omówiono możliwość zastosowania tego rodzaju lamp do ilościowych pomiarów emisji wtórnej.

Druga lampa posiadała fotokatodę oraz układ elektrod podobny do układu stosowanego w dynamicznym powielaczu elektronowym FARNSWORTHA i w lampach używanych przez rosyjskich badaczy (2, 16, 18) oraz przez PENNINGA i KRUIHOFA (15) przy badaniu zjawisk fotoelektrycznych i emisji wtórnej. Rozpatrzone przebiegi elektronów w lampie oraz zdjęto doświadczalnie cały szereg jej charakterystyk. Jak wynika z otrzymanych danych, lampa tego typu może służyć do pomiarów wtórnej emisji i fotoemisji oraz może być używana do wzmacniania słabych foto-prądów. Na zakończenie omówiono pobieżnie sposób formowania fotokatody.

Bibliographie

1. BRUINING, H. und de BOER, J. H.: *Physica* **4**, 473 (1937).
2. DOBROLIUBSKI, A. N.: *Żurn. techn. fiz.* **6**, 1489 (1936).
3. GROSKOWSKI, J.: *Wiad. i Prace. Państw. Inst. Telek.* **6**, 3 (1935).
4. HABANN, E.: *ZS. für Hochfr. Techn.* **24**, 115, 135 (1924).
5. KLUGE, W., BEYER, O. und STEYKAL, H.: *ZS. für techn. Phys.* **18**, 210 (1937).
6. KOLLATH, R.: *Phys. ZS.* **38**, 202 (1937).
7. " " *Ann. der Phys.* **33**, 285 (1938).
8. " " *ZS. für techn. Phys.* **19**, 602 (1938).
9. MAJEWSKI, W.: *Wiad. i Prace Państw. Inst. Telek.* **6**, 12 (1935).
10. " " " " " " " " **7**, 58 (1936).
11. " " " " " " " " **8**, 14 (1937).
12. " " *Acta Phys. Pol.* **6**, 392 (1937).
13. " " *Przegl. Radiotechn.* **16**, 49 (1938).
14. MORGULIS, N. D.: *Żurn. techn. fiz.* **6**, 1497 (1936).
15. PENNING, C. M. and KRUIHOF, A. A.: *Physica* **2**, 293 (1935).
16. SZWAKOW, W.: *Żurn. techn. fiz.* **5**, 1120 (1935).
17. TEVES, Mc.: *Philips Techn. Rundsch.* **2**, 13 (1937).
18. TIMOFEJEW, P. und PIATNICKIJ, A. J.: *Phys. ZS. d. Sow. U.* **10**, 518 (1936).
19. WEISS, G.: *ZS. für techn. Phys.* **17**, 623 (1936).

Sur l'excitation d'oscillations à l'aide d'un dynatron dans un circuit à constantes électriques uniformément réparties*

O powstawaniu drgań w obwodzie dynatronowym z równomiernie rozłożonymi stałymi elektrycznymi

Par W. MAJEWSKI, Institut National des Télécommunications à Varsovie

(Manuscrit reçu le 28. février 1938)

L'auteur présente des considérations mathématiques concernant un système à dynatron avec un circuit à constantes uniformément réparties. Le but poursuivi par l'auteur a été de se rendre compte des phénomènes qui y ont lieu et d'établir des relations aussi simples et claires que possible entre divers paramètres qui interviennent dans la description des effets étudiés. Il semble que de tels systèmes peuvent être employés pour stabiliser la fréquence d'oscillations à condition de choisir convenablement les dimensions du circuit et le point de fonctionnement du dynatron.

Introduction

Le problème de la production d'oscillations dans des corps élastiques de même que dans des systèmes électriques avec des constantes réparties uniformément est en général assez difficile à traiter mathématiquement, à cause du nombre infiniment grand des degrés de liberté. C'est ce qui explique pourquoi, malgré le rôle important que ces problèmes jouent dans diverses parties de la physique et dans la technique, une théorie générale n'a jusqu'à présent pas été élaborée; c'est pourquoi aussi on n'a jusqu'à présent pas élaboré des méthodes mathématiques générales pour étudier ces phénomènes.

Le but poursuivi dans le présent travail consiste à se rendre compte

* Résumé du travail (4), présenté par M. J. GROSZKOWSKI à la séance de l'Académie des Sciences Techniques de Varsovie le 6 mai 1938 et par l'auteur au IX^e Congrès des Physiciens Polonais à Wilno (28 septembre — 1 octobre 1938).

des phénomènes ayant lieu dans un système à dynatron dans le circuit duquel les constantes sont uniformément réparties, et à établir entre ses paramètres des relations aussi simples et claires que possible. L'analyse détaillée des phénomènes ayant lieu dans un dynatron faite par M. GROSZKOWSKI (2) a permis de représenter la caractéristique du dynatron au moyen d'une simple équation du troisième degré (parabole cubique) avec deux paramètres dont les valeurs peuvent facilement être mises en rapport avec les grandeurs qui caractérisent le fonctionnement de la lampe. Grâce à cette analyse les considérations exposées ici gagnent beaucoup au point de vue de la clarté et permettent à l'expérimentateur de choisir la lampe et son point de fonctionnement qui conviennent le mieux, en utilisant les formules du présent travail et de celui de M. GROSZKOWSKI (2).

I. Établissement des équations fondamentales

a. Équation différentielle. On a considéré un système (Fig 1.) composé de deux fils parallèles dont la longueur est l , reliés à un dynatron et en court circuit à l'autre bout. Si l'on désigne par R, L, C, G la résistance, la self, la capacité et la perdittance de l'unité de longueur et par v et i les composantes variables de la tension et de l'intensité du courant électrique dans le circuit, on pourra écrire les équations suivantes:

$$-\frac{\partial v}{\partial x} = Ri + L \frac{\partial i}{\partial t}, \tag{1a}$$

$$-\frac{\partial i}{\partial x} = Gv + C \frac{\partial v}{\partial x}. \tag{1b}$$

Si l'on introduit les désignations

$$y = \frac{x}{l}, \tag{1c}$$

$$\tau = \frac{at}{l}, \tag{1d}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \tag{1e}$$

$$\mu' = \frac{(RC + LG)al}{2} = \frac{RCla}{2} + \frac{LGla}{2} = \mu + \frac{LGLa}{2} \tag{1f}$$

* L'expression pour μ peut être écrite sous la forme $\mu = \frac{Rl}{2\sqrt{L/C}} = \frac{Rl}{2Z_0}$ dans laquelle $Z_0 = \sqrt{L/C}$ est l'impédance caractéristique (Wellenwiderstand).

et si l'on élimine l'intensité du courant i des équations (1a) et (1b) on trouve l'équation

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} + 2\mu' \frac{\partial v}{\partial \tau} + RGL^2 v. \quad (I)$$

On a donc une équation différentielle à dérivées partielles du second ordre (équation des télégraphistes) qui donne la répartition des tensions le long des fils parallèles.

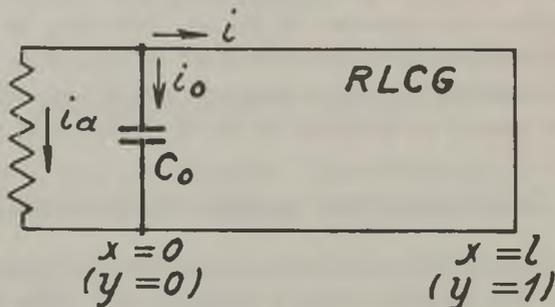


FIG. 1

b. Conditions aux limites. Les solutions de l'équation différentielle (I) doivent satisfaire à deux conditions aux limites: à l'origine du système ($y=0$) et au bout ($y=1$). La tension (v) à l'origine du système oscillant est une fonction du temps et dépend de la caractéristique du dynatron et de son point de fonctionnement. Pour pouvoir exécuter les calculs on remplace le dynatron par une résistance négative non linéaire et une capacité (C_0) en parallèle (fig. 1). On représente la caractéristique de la résistance négative par une équation du troisième degré sous sa forme la plus simple:

$$i_a = \eta v^3 + \frac{1}{\rho} v \quad (2)$$

(i_a — l'intensité du courant électrique dans le dynatron).

Cette équation a deux paramètres, η et ρ . Le paramètre ρ représente l'inclinaison de la partie rectiligne de la caractéristique du dynatron, on l'appelle la résistance négative du dynatron; le paramètre η détermine le caractère non linéaire de sa caractéristique. L'ordre de grandeur du paramètre ρ est $-10^4 \sim 10^5 \Omega$, le paramètre η est plus petit que 10^{-8} . On peut montrer qu'à chaque caractéristique du dynatron obtenue par la voie expérimentale on peut facilement faire correspondre deux valeurs des paramètres η et ρ . Pour une lampe donnée on peut faire varier, dans certaines limites, les valeurs de ces paramètres en faisant varier l'intensité du courant total émis par la cathode, ou bien la tension de la grille; on peut obtenir

de cette manière une caractéristique du dynatron la plus commode pour le circuit étudié. Il en résulte qu'il est tout à fait justifié d'admettre dans la suite l'équation (2) au lieu des équations compliquées qui déterminent la caractéristique du dynatron. Les considérations qui vont suivre montrent que ces deux paramètres jouent le rôle le plus important dans les phénomènes étudiés. La manière d'introduire dans nos considérations le paramètre γ_1 qui détermine la non linéarité de la caractéristique et le soulignement de son rôle dans les calculs suivants permettent de se rendre compte mieux des phénomènes étudiés. M. S. STRELKOW (6) n'introduit pas explicitement un tel paramètre, bien que dans les équations de son travail on pourrait le faire. On établit donc les conditions aux limites, à savoir:

$$y = 0: \frac{\partial v}{\partial y} = g \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} + \mu g (\zeta + \xi v^2) \frac{\partial v}{\partial \tau} + RI \left(\eta v^3 + \frac{1}{\rho} v \right), \quad (3)$$

$$y = 1: v = 0, \quad (4)$$

où

$$g = LC_0 \frac{a^2}{l} = \frac{C_0}{Cl}, \quad (3a)$$

$$\xi = \frac{6L\gamma_1}{RC_0}, \quad (3b)$$

$$\zeta = \frac{(\rho RC_0 + L)}{\rho \mu g} = 2 + \frac{\psi}{g}, \quad (3c)$$

$$\psi = \frac{2L}{\rho RCl}. \quad (3d)$$

c. Manière de poser le problème. Au point de vue mathématique le problème consiste à trouver des solutions de l'équation différentielle I qui satisferaient aux équations (3) et (4) respectivement aux points $y=0$ et $y=1$. Pour trouver les solutions de l'équation différentielle on pose qu'elles peuvent être représentées sous la forme d'un produit de deux fonctions, dont chacune dépend d'une seule variable (y ou τ). Ayant substitué ce produit dans l'équation différentielle nous trouvons que l'existence de solutions de l'équation différentielle dépend d'égalité de deux expressions dont chacune est fonction d'une autre variable. Ceci n'est possible que lorsque chacune de ces expressions est égale à un paramètre constant (θ_n). Par conséquent, au lieu de l'équation différentielle initiale à dérivées partielles, on trouve deux équations différentielles ordinaires dont chacune contient une seule variable et le paramètre en question. On est donc ramené au problème mathématique typique de la recherche des valeurs propres du paramètre introduit dans les équations, et des fonctions

propres. Dans la suite on applique une méthode analogue à celle qu'ont employée MM. WITT (7, 8) et STRELKOW (6), en tâchant toutefois de lui donner un caractère plus précis et plus général au point de vue mathématique.

Les solutions qui nous intéressent surtout ce sont les solutions périodiques qu'on peut décomposer en une somme qui représente plusieurs oscillations sinusoidales. Si nous considérons les équations en question sous leur forme générale, on ne pourra pas trouver de telles solutions. Pour les obtenir il faut admettre que la perditance du circuit est zéro ($G=0$), ce qui est d'ailleurs conforme aux conditions réelles, car G est de beaucoup plus petit que les autres constantes du circuit et peut pratiquement être considéré comme égal à zéro. Dans ce cas le dernier terme de l'équation différentielle I disparaît et le coefficient μ' devient μ ; nous omettons de même le dernier terme de l'équation I (c. à d. nous posons que les termes Rl et $\frac{Rl}{\rho}$ sont très petits, de l'ordre de μ^2 au plus). Finalement, le système des équations à résoudre est le suivant:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} + 2\mu \frac{\partial v}{\partial \tau}, & (a) \\ y = 0: \frac{\partial v}{\partial y} &= g \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} + \mu g (\zeta + \xi v^2) \frac{\partial v}{\partial \tau}, & (b) \\ y = 1: v &= 0. & (c) \end{aligned} \quad (II)$$

II. Circuit limite sans pertes ($\mu = 0, \rho = \infty$) (Système conservatif)

Si l'on pose dans les équations II que μ diminue et tend vers zéro, on obtient pour le cas limite $\mu = 0$ le système d'équations suivant:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_0}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 v_0}{\partial \tau^2}, & (a) \\ y = 0: \frac{\partial v_0}{\partial y} &= g \frac{\partial^2 v_0}{\partial \tau^2}, & (b) \\ y = 1: v_0 &= 0. & (c) \end{aligned} \quad (III)$$

Ce système correspond à un circuit dans lequel $\mu = 0$ et la résistance négative est infiniment grande. En résolvant ce système d'équations on

trouve que dans un tel circuit peuvent se produire des oscillations* à pulsation réduite Θ_n définies par l'équation:

$$Ctg \Theta_n = g \Theta_n. \quad (5)$$

La solution du système d'équations III aura la forme suivante:

$$v_0 = \sum v_{0n} = \sum A_n \cos \Theta_n \tau \sin (\Theta_n - \Theta_n y). \quad (6)$$

Au point de vue physique il n'est pas nécessaire que toutes les valeurs de Θ_n qui satisfont à l'équation (5) soient comprises dans la formule (6); pour certaines valeurs de Θ_n l'amplitude A_n peut être égale à zéro.

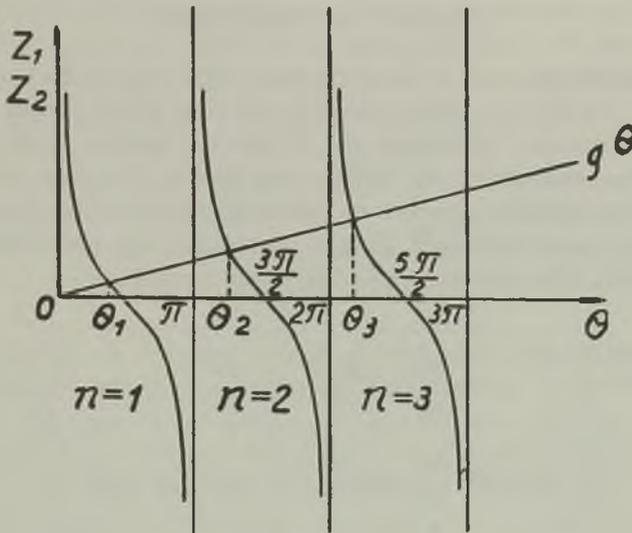


FIG. 2

On obtient les valeurs propres du paramètre Θ_n en résolvant graphiquement l'équation (5), comme on le voit sur la fig. 2. Ces valeurs dépendent du paramètre g et sont définies par les inégalités:

$$m\pi < \Theta_n < \left(m + \frac{1}{2}\right)\pi; \quad \begin{matrix} n = 1, 2, 3, \dots, \\ m = n - 1. \end{matrix} \quad (7)$$

Remarquons que les paramètres Θ_n (pulsation réduite) ne représentent pas les pulsations (Ω_n) des oscillations du circuit limite sans pertes. Ces dernières sont exprimées par la formule:

$$\Omega_n = \frac{a}{l} \Theta_n, \quad (8)$$

* Nous les appellerons dans la suite oscillations libres ou propres du circuit.

les fréquences par la relation:

$$f_n = \frac{\alpha}{2\pi l} \Theta_n. \quad (9)$$

Il faut remarquer que les fréquences des oscillations libres du circuit considéré pour $g \neq 0$ ne forment pas de série harmonique. Lorsque $g = 0$, elles représentent les harmoniques impairs et sont données par la formule:

$$\Theta_n = (2n - 1) \frac{\pi}{2} = (n - 1/2) \pi; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7a)$$

III. Circuit avec pertes ($\mu \neq 0$, $\rho \neq \infty$) (Système non conservatif)

a. Conditions d'amorçage des oscillations. Nous considérons un régime initial: une perturbation produite par une cause quelconque, p. ex. l'allumage de la lampe, amorce dans les circuit considéré des oscillations de faibles amplitudes. On peut admettre que pendant cette période le point de fonctionnement reste dans la région rectiligne de la caractéristique et par conséquent on pose dans les équations II $\xi = 0$. Elles prennent alors la forme suivante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} + 2\mu \frac{\partial v}{\partial \tau}, & (a) \\ y = 0: \frac{\partial v}{\partial y} &= g \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} + \mu g \zeta \frac{\partial v}{\partial \tau}, & (b) \\ y = 1: v &= 0. & (c) \end{aligned} \quad \text{IV}$$

En raison des pertes d'énergie qui ont lieu dans le circuit, les oscillations excitées tendent à disparaître. Pour les entretenir il est indispensable de fournir au circuit une énergie suffisante pour que les oscillations pendant la période initiale augmentent d'amplitude. On cherchera donc quelle est la condition (condition d'amorçage) pour que les solutions du système d'équations IV soient des fonctions croissantes du temps. En négligeant dans les calculs tous les termes de l'ordre de μ^2 comme très petits, on obtient finalement la condition à laquelle doivent satisfaire les paramètres du circuit pour que l'entretien des oscillations soit possible:

$$\Phi(\Theta_n) = g^2 \Theta_n^2 - g(1 - \zeta) + 1 < 0. \quad (10)$$

La fonction $\Phi(\theta_n)$ est négative pour les valeurs de θ_n qui satisfont l'inégalité suivante:

$$\theta_n < \frac{1-\xi}{2}. \quad (11)$$

On obtient de cette façon la limite supérieure des pulsations réduites des oscillations qui peuvent s'amorcer dans le circuit.

b. Solutions périodiques stationnaires. L'augmentation de l'amplitude des oscillations considérées ci-dessus ne dure pas indéfiniment. Or, lorsque l'amplitude des oscillations augmente, le point de fonctionnement atteint les régions courbes de la caractéristique du dynatron (II période) et les conditions du fonctionnement changent. Pendant cette période certaines oscillations de celles qui ont été amorcées sont amorties, d'autres sont entretenues et en somme un certain régime stationnaire s'établit dans le circuit (III période). Ce passage de l'état d'amorçage des oscillations (I période) à l'état stationnaire (III période) n'a jusqu'à présent pas été traité mathématiquement, ni élucidé par l'expérience. Pour le moment nous le laissons de côté et nous allons fixer les conditions auxquelles doivent satisfaire les différents paramètres du circuit oscillant pour qui l'entretien d'oscillations périodiques (III période) à l'état stationnaire y soit possible.

Au point de vue des applications pratiques ce sont surtout les oscillations sinusoidales du circuit qui nous intéresseront. Le problème consiste donc à préciser les conditions nécessaires pour que de telles oscillations puissent avoir lieu et à déterminer les valeurs de leurs fréquences.

Quant aux fréquences de ces oscillations il paraît qu'il convient le mieux au caractère des phénomènes physiques qui ont lieu dans le circuit d'admettre qu'elles sont égales aux fréquences des oscillations libres ou, pour parler d'une façon plus précise, qu'elles en diffèrent de grandeurs d'ordre de μ^2 au plus et que par conséquent en première approximation on peut négliger ces différences. Les fréquences sont alors d'après la formule (9) proportionnelles aux valeurs propres du paramètre θ_n définies par l'équation (5). Nous posons ensuite, comme l'ont fait MM. WITT et STRELKOW (6, 7, 8) (ce qui paraît également être conforme au caractère des phénomènes physiques en question) que les tensions qui se produisent dans le circuit considéré (non conservatif: $\mu \neq 0$) diffèrent des tensions dans un système conservatif ($\mu = 0$) de grandeurs de l'ordre de μ . On peut alors exprimer ces tensions par la fonction:

$$v = \sum (v_{0n} + \mu v_{1n}), \quad (12)$$

où

$$v_{0n} = A_n \cos \theta_n \tau \cdot \sin (\theta_n - \theta_n y) \quad (12a)$$

est la solution du système d'équations III (pour le système limite sans pertes).

Si nous substituons la fonction v donnée par la formule (12) dans le système d'équations II, et si nous négligeons les termes de l'ordre de μ^2 et ceux qui contiennent les fonctions trigonométriques de $2\Theta_n, 3\Theta_n, \dots$,* nous obtenons finalement pour chaque valeur de n le système d'équations suivant (nous supprimons dans la suite l'indice n):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_1}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 v_1}{\partial \tau^2} &= -2A\Theta \sin \Theta \tau \cdot \sin(\Theta - \Theta y), & (a) \\ y=0: \frac{\partial v_1}{\partial y} - g \frac{\partial^2 v_1}{\partial \tau^2} &= -g \left(\zeta + \frac{1}{4} \xi A^2 \sin^2 \Theta \right) A\Theta \sin \Theta \cdot \sin \Theta \tau, & (b) \\ y=1: v_1 &= 0. & (c) \end{aligned} \quad \text{V}$$

Pour que les oscillations déterminées par la formule (12) aient un caractère périodique, v_1 aussi doit avoir ce caractère. Il en résulte qu'il faut chercher les conditions nécessaires pour que les équations différentielles V aient des solutions sinusoïdales.

Les calculs donnent la relation suivante:

$$A_n^2 = \frac{4(1-\zeta)}{\xi \sin^2 \Theta_n} - \frac{4\Theta_n}{\xi \cos \Theta_n \sin^3 \Theta_n} = \frac{4}{\xi \sin^2 \Theta_n} \left[1 - \zeta - \frac{2\Theta_n}{\sin 2\Theta_n} \right], \quad (13)$$

à laquelle doit satisfaire l'amplitude des oscillations à l'état stationnaire. En écrivant que la valeur du carré de l'amplitude doit être positive, nous obtenons la limite supérieure des pulsations qui peuvent s'entretenir à l'état stationnaire:

$$\frac{2\Theta_n}{\sin 2\Theta_n} < 1 - \zeta. \quad (14)$$

D'après les considérations développées plus haut, les oscillations amorcées dans le circuit pendant la période initiale ont des fréquences égales aux valeurs inférieures de la série de fréquences des oscillations libres du circuit (leur limite supérieure est donnée par la formule (14)). On a donc trouvé qu'à l'état stationnaire peuvent s'entretenir seulement des oscillations qui satisfont à l'inégalité (14). En choisissant convenablement les constantes du circuit nous pouvons limiter dans une certaine mesure le nombre des pulsations des oscillations qui s'entretiennent à l'état stationnaire. Il paraît que ce fait

* On a vu plus haut que dans le circuit où ($g \neq 0$) des oscillations harmoniques ne peuvent pas s'entretenir.

permet de tirer quelques conclusions au sujet de l'utilité de tels circuits pour la stabilisation des oscillations. En généralisant les idées de M. J. GROSZKOWSKI (3) l'auteur croit pouvoir affirmer que les circuits oscillants garantissent d'autant mieux la stabilité des fréquences que le nombre des oscillations de diverses fréquences qui peuvent s'entretenir dans ces circuits est moindre, car c'est alors que la répartition de l'énergie électromagnétique subit les moindres changements qui peuvent causer des variations des fréquences des oscillations. En appliquant ce qui vient d'être dit au circuit considéré, on peut supposer qu'une jonction d'un circuit à constantes uniformément réparties au dynatron doit améliorer notablement la stabilité des oscillations du générateur, si les constantes du circuit sont choisies convenablement.

c. Conditions de stabilité des oscillations. Nous considérons l'une des oscillations du circuit (v) et une perturbation (z) due à une cause quelconque. La tension résultante dans le circuit sera alors donnée par la formule

$$\bar{v} = v + z.$$

Elle doit satisfaire au système d'équations II d'où, en substituant v et en négligeant les termes de l'ordre de μ^2 , on trouve

$\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} + 2\mu \frac{\partial z}{\partial \tau}, \quad (a)$	VI
$y = 0 : \frac{\partial z}{\partial y} = g \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} + \mu g p \frac{\partial z}{\partial \tau}, \quad (b)$	
$y = 1 : z = 0, \quad (c)$	

où

$$p = \zeta + \frac{1}{2} \zeta A_n^2 \sin^2 \theta_n.$$

Pour que l'oscillation considérée soit stable il faut que la perturbation z soit une fonction décroissante du temps. On cherche donc la condition nécessaire pour que les solutions du système VI soient représentées par de telles fonctions. On trouve par calcul la relation suivante

$$\theta_k + g \theta_k \sin^2 \theta_k (p - 1) > 0, \quad (15)$$

d'où l'on obtient

$$\frac{1}{2} \zeta A^2 \sin^2 \theta_n > 1 - \zeta - \frac{2\theta_k}{\sin 2\theta_k}. \quad (16)$$

Pour qu'une oscillation à pulsation réduite Θ_n soit stable, cette inégalité doit être juste pour n'importe quelles valeurs de Θ_k et, comme le membre droit de l'inégalité est maximum pour $k = 1$, on peut l'écrire:

$$\frac{1}{2} \xi A^2 \sin^2 \Theta_n > 1 - \zeta - \frac{2\Theta_1}{\sin 2\Theta_1}. \quad (16a)$$

Si l'on tient compte de (13), cette inégalité s'écrira sous la forme

$$2 \left[1 - \zeta - \frac{2\Theta_n}{\sin 2\Theta_n} \right] > 1 - \zeta - \frac{2\Theta_1}{\sin 2\Theta_1}, \quad (17)$$

où

$$\frac{2\Theta_n}{\sin 2\Theta_n} < \frac{1}{2} \left(1 - \zeta + \frac{2\Theta_1}{\sin 2\Theta_1} \right). \quad (17a)$$

IV. Mécanisme de l'excitation des oscillations

Les considérations théoriques qui viennent d'être exposées permettent d'établir un certain nombre de faits relatifs au mécanisme de l'excitation d'oscillations dans un système dont les constantes sont réparties d'une manière uniforme; ces considérations complètent sous certains rapports les notions qu'on possède sur ce sujet. Les fréquences des oscillations libres du système dont la résistance négative est infiniment grande et l'amortissement égal à zéro (circuit limite sans pertes) forment une série infinie qui néanmoins diffère de la série harmonique; les différences entre ces deux séries sont d'autant plus grandes que la valeur du paramètre $g = \frac{C_0}{Cl}$

est plus grande. Dans un circuit dans lequel la résistance négative a une valeur grande, mais finie, et dans lequel l'amortissement est faible, mais différent de zéro, des oscillations périodiques peuvent être entretenues seulement quand la perdiance du circuit est pratiquement égale à zéro. Leurs fréquences seront égales aux fréquences des oscillations libres d'un circuit limite sans pertes, sans toutefois dépasser une certaine valeur (limite supérieure) qui dépend des constantes du circuit. Pour l'amorçage des oscillations il est indispensable que, pendant la période initiale, les amplitudes des oscillations amorcées soient des fonctions croissantes du temps. La condition d'amorçage des oscillations ne contient pas le paramètre η in-

* Cette formule peut s'écrire aussi :

$$\frac{2\Theta_n}{\sin 2\Theta_n} < 1 - \zeta - \frac{1}{2} \left(1 - \zeta - \frac{2\Theta_1}{\sin 2\Theta_1} \right) = 1 - \zeta - \frac{AB}{2},$$

où AB est le segment indiqué dans la fig. 3.

diquant la non-linéarité de la caractéristique, ce qui est compréhensible, car pendant cette période les amplitudes des oscillations sont tellement petites que le point de fonctionnement se trouve dans la région rectiligne de la caractéristique. La limite supérieure des fréquences des oscillations amorcées dépend des constantes du circuit; en les modifiant nous pouvons la changer arbitrairement dans un certain intervalle. Sans préciser le caractère de la perturbation qui se produit dans le circuit (par ex. due à l'allumage de la lampe), et qui provoque l'amorçage des oscillations, on peut admettre que les oscillations amorcées ont toute la gamme des fréquences propres du circuit. A mesure que les amplitudes des oscillations croissent, le point de fonctionnement du dynatron se déplace en dehors de la partie rectiligne et atteint les régions courbes de la caractéristique, ce qui limite l'accroissement des amplitudes; ceci est la seconde période du mécanisme de l'excitation des oscillations (régime transitoire). Pour rester d'accord avec les faits établis expérimentalement, il faut admettre que pendant cette période certaines oscillations amorcées seront amorties, d'autres seront entretenues. Finalement, dans le circuit s'établit un certain régime permanent d'oscillations qui possèdent des fréquences propres du circuit limite sans pertes, ne dépassant pas néanmoins une certaine limite supérieure. Cette limite est inférieure à celle des fréquences des oscillations amorcées pendant la première période. On a vu aussi que la valeur du carré de l'amplitude des oscillations entretenues dans le circuit à l'état permanent dépend du paramètre η qui détermine la non-linéarité de la caractéristique; au contraire la limite supérieure de ces oscillations ne dépend pas de ce paramètre. Il faut remarquer encore que les oscillations qui s'entretiennent pendant le régime permanent n'ont pas nécessairement toutes les fréquences admissibles; il peut arriver, selon les circonstances, qu'elles ne possèdent qu'une seule ou quelques-unes de ces fréquences. Il est probable que les phénomènes qui ont lieu pendant la période transitoire (II) décident des valeurs des fréquences des oscillations à l'état permanent. Cette question est encore obscure; son étude approfondie au point de vue mathématique est fort difficile, car on manque de données expérimentales qui permettraient, à l'aide d'hypothèses supplémentaires, d'analyser l'allure des courbes intégrales qui correspondent aux équations différentielles pour la période transitoire. Il se peut que la question pourrait être élucidée plus facilement au moyen d'une méthode purement expérimentale.

Les considérations mathématiques exposées plus haut montrent que pas toutes les oscillations qui ont lieu pendant le régime permanent sont stables. La fig. 3 montre l'allure de la fonction

$$F(\theta) = \frac{2\theta}{\sin 2\theta}.$$

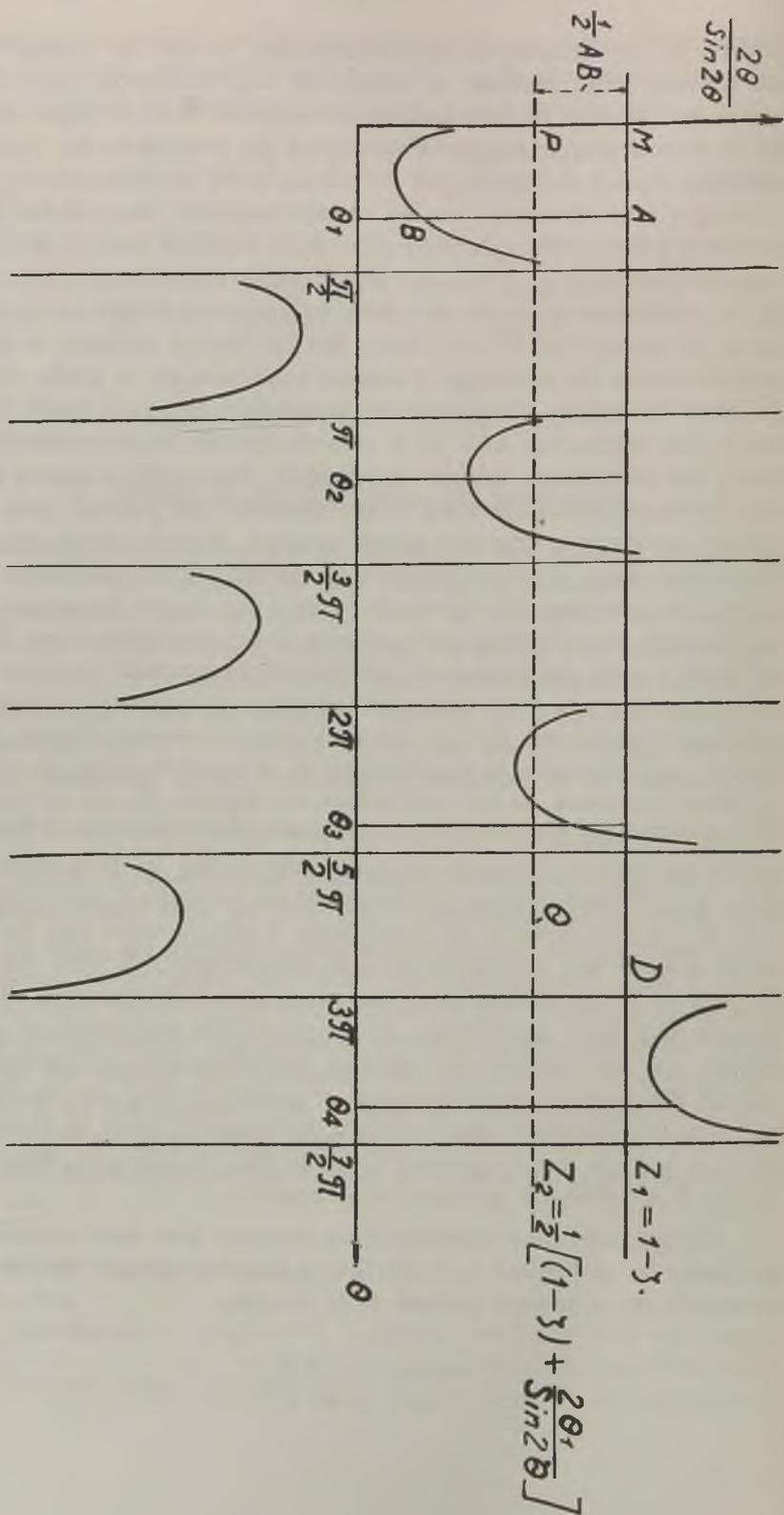


Fig. 3

Quand le régime est permanent, il peut y avoir des oscillations périodiques dont les fréquences sont celles des oscillations propres du système limite sans pertes, pour lesquelles les valeurs de la fonction $F(\theta)$ se trouvent au-dessous de la droite MD , définie par l'équation

$$z_1 = 1 - \zeta.$$

Parmi ces oscillations celles qui correspondent aux oscillations stables sont les seules pour lesquelles les valeurs de la fonctions $F(\theta)$ se trouvent au-dessous de la droite $P\theta$ (à traits interrompus sur la fig. 3), déterminée par l'équation

$$z_2 = \frac{1}{2} \left(1 - \zeta + \frac{2\omega_1}{\sin 2\theta_1} \right) = 1 - \zeta - \frac{1}{2} AB.$$

La fig. 3 montre que l'oscillation fondamentale θ_1 est toujours stable. Les fréquences réduites θ_1 , θ_2 et θ_3 indiquées dans la figure 3 correspondent aux oscillations qui peuvent avoir lieu en régime permanent; θ_1 et θ_2 correspondent aux oscillations stables, θ_3 à l'oscillation instable. Des oscillations dont la fréquence serait θ_4 ou supérieure ne peuvent pas s'entretenir en régime permanent.

Reste encore à expliquer le fait mentionné par MM. WITT et STRELKOW, qu'en faisant varier l'un des paramètres du système, on peut passer d'un état d'oscillations à un autre. Le régime d'oscillations est déterminé par les fréquences des oscillations et leur nombre. Les fréquences propres du circuit limite sans pertes sont déterminées par le paramètre $g = \frac{C_0}{Cl}$; par conséquent chaque variation des capacités C_0 et C ou de la longueur de la ligne (l) doit entraîner un changement de l'état des oscillations.

Lorsque la valeur de g est constante, une variation du paramètre $\zeta = \frac{2L}{\rho RC_0}$, donc de L , ρ ou R ($C_0 = \text{const.}$, car $g = \text{const.}$) fera varier le limite supérieure des fréquences des oscillations amorcées pendant la période I (form. 11) et des oscillations entretenues en régime permanent (form. 14) ainsi que les valeurs de leurs amplitudes. A mesure que le paramètre ζ varie, les droites MD et $P\theta$ se déplacent, ce qui peut causer un changement des fréquences entretenues en régime permanent et un changement de leur stabilité. Dans le système que nous avons considéré pour les cas dans lesquels nos admissions sont valables, les changements de l'état des oscillations sont réversibles. Remarquons le fait, cité par M. WITT (6): lorsqu'on fait augmenter la résistance du circuit oscillant en régime permanent, les fréquences des oscillations entretenues augmentent; si l'on diminue la résistance, les fréquences ne changent guère et ce sont seulement les amplitudes des oscillations qui augmentent. Ceci correspond donc à un

phénomène irréversible. Les considérations mathématiques de M. WITT ne l'expliquent pas; les phénomènes qui y entrent en jeu sont très compliqués et demandent des études plus approfondies. On doit remarquer encore que dans les systèmes considérés la variation de la valeur de l'une des constantes du circuit peut entraîner des variations des valeurs des autres constantes, ce qui peut compliquer considérablement l'étude des ces phénomènes. Une grosse difficulté de l'étude expérimentale de tels systèmes est celle de trouver le moyen de faire varier un seul paramètre du circuit en gardant invariables les valeurs des autres. Des phénomènes analogues à ceux d'entraînement dans les circuits à constantes concentrées devraient se produire aussi dans les circuits considérés. Pour les traiter mathématiquement il faut des approximations beaucoup plus grandes, ce qui complique énormément les calculs.

Résumé

1. On a établi l'équation différentielle pour un dispositif à dynatron avec un circuit à constantes uniformément réparties.
2. On a fait correspondre à la caractéristique non linéaire du dynatron deux paramètres (η et ρ) qui la caractérisent, ce qui a permis de la représenter sous une forme plus simple; par une équation du 3^e degré. En se basant sur les résultats du travail de M. GROSZKOWSKI on peut mettre ces paramètres en rapport avec les conditions du fonctionnement du dynatron et les constantes du circuit. On a établi les conditions aux limites.
3. On a établi que pour que le système d'équations différentielles admette des solutions périodiques, il faut que la perdittance du circuit soit zéro.
4. On a constaté que les fréquences des oscillations propres du système limite sans pertes forment une série infinie différente de la série harmonique. Les valeurs des fréquences dépendent du paramètre g .
5. On a déterminé la condition de l'amorçage des oscillations et la limite supérieure des fréquences des oscillations amorcées dans le circuit. On a constaté que la valeur du paramètre g doit être contenue dans certaines limites, pour que l'amorçage des oscillations soit possible.
6. On a déterminé la valeur de l'amplitude des oscillations à l'état permanent et leur limite supérieure à cet état.
7. On a déterminé la condition de stabilité des oscillations à l'état permanent.
8. Se basant sur des considérations mathématiques, on a analysé le mécanisme de l'excitation des oscillations et on a discuté les formules trouvées.

Conclusion

Nous ferons remarquer, qu'en partant de considérations mathématiques analogues, on pourrait traiter le problème de l'excitation d'oscillations de très haute fréquence dans des systèmes à magnétrons. On sait (4) que le magnétron peut être considéré aussi comme résistance négative dont la caractéristique dépend non seulement des tensions sur les électrodes, mais aussi de l'intensité du champ magnétique. Il faudrait donc introduire dans les calculs encore un paramètre et modifier en conséquence les conditions aux limites. Ces considérations pourraient élucider dans une certaine mesure le problème de la stabilité des oscillations dans les générateurs à magnétrons, lequel n'est jusqu'à présent pas résolu d'une manière satisfaisante, ni au point de vue théorique, ni au point de vue expérimental.

Streszczenie

W pracy rozpatrzono warunki powstawania drgań elektrycznych w obwodzie z równomiernie rozłożonymi stałymi, który na jednym końcu jest spięty na krótko, na drugim zaś połączony z lampą elektronową w układzie dynatronowym. W matematycznej analizie przebiegów elektrycznych lampę elektronową w układzie dynatronowym zastąpiono przez opór ujemny z równoległe do niego włączoną pojemnością. Założono dalej, iż charakterystyka oporu ujemnego jest parabolą sześcienną daną równaniem trzeciego stopnia, w którym występują dwie stałe, charakteryzujące daną lampę i zależne od wybranego dla niej początkowego punktu pracy. Autor wykazuje dopuszczalność tego założenia.

W wyniku prostych rachunków otrzymuje się cząstkowe równanie różniczkowe drugiego rzędu, tzw. równanie telegrafistów, którego rozwiązania muszą spełniać w dwu punktach obwodu określone warunki brzegowe. Stosując ogólnie przyjętą w teorii równań różniczkowych metodę możemy równanie telegrafistów zastąpić dwoma zwyczajnymi równaniami różniczkowymi, zawierającymi pewien parametr o wartości proporcjonalnej do częstości drgań występujących w obwodzie. Okazuje się, iż całki tych równań spełniają warunki brzegowe tylko dla pewnych wartości tego parametru, tzw. wartości właściwych. W ten sposób matematycznie zagadnienie sprowadza się do poszukiwania wartości właściwych i funkcji właściwych pewnego równania różniczkowego.

Autor rozpatruje przypadek, gdy funkcje właściwe są funkcjami periodycznymi i dają się przedstawić jako suma prostych drgań sinusoidalnych. Z rozważań matematycznych wynika, iż częstości drgań jakie mogą występować w rozpatrywanym obwodzie nie tworzą szeregu harmonicznego. Ustalono dalej warunki samowzbudzania się drgań, istnie-

nia ich w stanie ustalonym oraz ich stabilności. Wreszcie omówiono pokrótce przypuszczalny mechanizm powstawania drgań w takich obwodach. Osiągnięte wyniki traktować należy jako pierwsze przybliżenie. Zagadnienia tego rodzaju są na ogół bardzo trudne i kłopotliwe w ujęciu na drodze matematycznej, co tłumaczy fakt, iż pomimo ważnej roli, jaką omawiane zjawiska odgrywają w fizyce i technice nie istnieje dotychczas ogólna ich teoria.

Bibliographie

1. CHAIKIN, S.: *Techn. Phys. of the USSR*, **2**, 449 (1935).
2. GROSZKOWSKI, J.: *Wiad. i Prace Państw. Inst. Telek.* **6**, 3 (1935).
3. " " " " " " " " " **4**, (1932).
4. MAJEWSKI, W.: *Ann. de l'Acad. des Sciences Techn. à Varsovie* **5**, 43 (1938).
5. " " *Wiad. i Prace Państw. Inst. Telek.* **6**, 20 (1935).
6. STRELKOW, S.: *Techn. Phys. of the USSR*, **2**, 233 (1935).
7. WITT, A.: *Phys. Zs. d. Sow. U.* **5**, 777 (1934).
8. " " *Techn. Phys. of the USSR* **4**, 262 (1937).

Über den Einfluss der Temperatur auf die Intensität der von verschiedenen Ebenen des Zinkkristalls reflektierten RÖNTGEN-Strahlen

Wpływ ciepła na natężenie promieni RÖNTGENA odbitych od różnych ścian kryształów cynku

Von S. WRÓŃSKI, Warszawa, Institut für Experimentalphysik der Josef PIŁSUDSKI Universität

(Eingegangen am 16. März 1939)

Die relativen Intensitäten der von verschiedenen Netzebenen des Zinkkristalls reflektierten RÖNTGEN-Strahlen wurden für die Zimmertemperatur und für $T = 567^{\circ}K$ unter Anwendung der DEBYE-SCHERRER Methode gemessen. Der Temperaturkoeffizient der Intensität M wurde experimentell bestimmt. Für die Amplituden der Wärmeoszillationen der Zinkatome, in Richtung der c -Achse und normal zu derselben, ergaben sich, für die Zimmertemperatur, die Werte $\mu_{\psi} = 0,127\text{\AA}$ und $\mu_{\perp} = 0,0734\text{\AA}$, die zur Berechnung der charakteristischen Temperaturen in den erwähnten Richtungen benutzt wurden. Es wurden die Werte $\theta_{\parallel} = 200^{\circ}K$ und $\theta_{\perp} = 347^{\circ}K$ erhalten.

Einleitung

Der Temperatureinfluss auf die Intensität der von Kristallen reflektierten RÖNTGEN-Strahlen wurde eingehend für reguläre Kristalle untersucht. Die diesbezügliche Theorie wurde von DEBYE und WALLER aufgestellt und entspricht den experimentellen Ergebnissen für die Temperaturen unterhalb $400^{\circ}K$.

Für Zink trifft die DEBYE-WALLER Theorie nicht zu. Zink weist nicht die ausgezeichnete Struktur der dichtesten Kugelpackung mit dem Achsenverhältnis $c/a = 1,63$ auf; das Achsenverhältnis ist hier bedeutend grösser und beträgt 1,86. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass a) die Amplitude der Wärmeoszillationen der Atome in Richtung der c -Achse grösser ist, als in normaler Richtung zur c -Achse, und b) die Zink-

atome eine gewisse Anisotropie aufweisen, die als grössere Anhäufung der äusseren Elektronen in bestimmter Richtung auftritt.

Wenn beide Fälle oder einer von ihnen vorliegt, bilden die gemessenen Intensitätswerte der RÖNTGEN-Strahlen eine Funktion der Einstellung der reflektierenden Ebene gegen die c -Achse. In beiden Fällen werden die Intensitäten der Reflexion von Ebenen, deren Normale kleine Winkel ψ mit der c -Achse bilden, kleiner sein als für grosse Winkel.

Für feinkristallines Zink wurden die Intensitätsmessungen der reflektierten Strahlen von BRINDLEY (1) für die Zimmertemperatur, und von WOLLAN und HARVEY (5) für die Zimmertemperatur und die Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt. Die Untersuchungen ergaben unterschiedliche Intensitäten bei der Reflexion von Ebenen, die verschiedene Winkel mit der c -Achse bilden.

Da sich die bisherigen Untersuchungen nur auf die Zimmertemperatur und die Temperatur der flüssigen Luft beschränkten, war es interessant, ähnliche Versuche für höhere Temperaturen auszuführen.

Versuchsordnung

Es wurde die DEBYE-SCHERRER Methode angewandt. Der Aufbau des Spektrographen ist in Fig. 1 dargestellt. Der Spektrograph enthielt den elektrischen Ofen A mit einem Kanal zur Einführung der Zinkprobe. Die

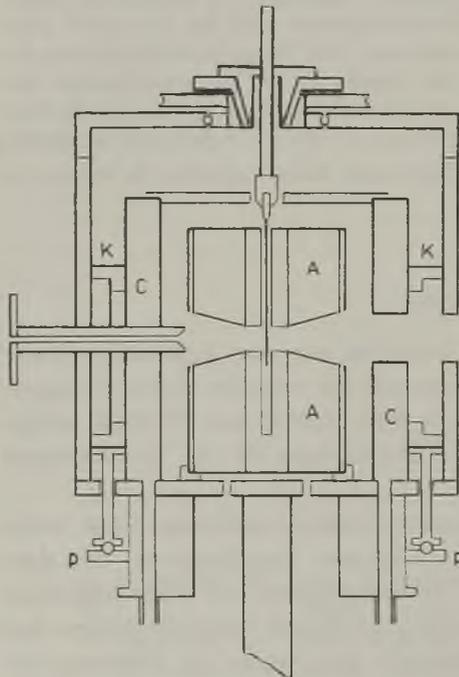


FIG. 1

Kassette K , von $r = 114 \text{ mm}$ Durchmesser, konnte durch den Ring P verschoben werden, so dass auf einem Filmstück, unter gleichen Versuchsbedingungen, zwei Aufnahmen gemacht werden konnten. Zwischen Ofen und Kassette befand sich die Wasserkühlung C . Um den Film vor direkter Wärmestrahlung zu schützen, wurde der Ofen mit einer Aluminiumfolie von $0,01 \text{ mm}$ Dicke umgeben. Das kristalline Zinkpulver wurde auf einen Quarzfaden von $0,2 \text{ mm}$ Dicke aufgelegt. Die Dicke des ganzen Präparats betrug etwa $0,8 \text{ mm}$. Als Klebemittel diente Wasserglas. Die Zinkproben stammten von den Firmen „Merck“ und „Kahlbaum“. Zur Zentrierung des

Quarzfadens diente ein System von zwei exzentrischen Kegeln, die im Spektrographendeckel angebracht waren. Das Präparat wurde mit Hilfe eines Uhrwerks gleichmässig gedreht und so eine Ausglei- chung der Linienintensitäten erzielt. Eine Umdrehung dauerte 5 Minuten. Die Ofentemperatur wurde durch den Heizstrom bestimmt; der Ofen wurde vorher mit einem Thermo- element geeicht. Mit der Aufnahme wurde etwa vier Stunden gewartet, bis die Temperatur im Ofen vollständig ausgeglichen war. Die Versuche wurden mit CuK_{α} -Strahlen durchgeführt. Die Expositionszeiten betru- gen 1,5 Stunden. Die RÖNTGEN-Strahlenröhre wurde mit 15 mA bei 35 KV Spannung betrieben; die Spannungsschwankungen an der Röhre erreichten 3%.

Die Messungen

Auf einem Film wurden zwei Aufnahmen gemacht: eine bei Zim- mertemperatur und die andere bei $567^{\circ} K$. Um die Intensitäten einer Linie für zwei verschiedene Temperaturen zu vergleichen, wurde jede Platte in drei verschiedenen Abständen von der Mitte der Spektrallinie durchpho- tometriert. Aus den Mikrophotometerkurven wurden für jede Linie die Schwärzungskurven gezeichnet. Als Mass der Linienintensität wurde der Flächeninhalt der Schwärzungskurve angenommen. Die Intensität der Ref- lexion von der Ebene 11 $\bar{2}$ 2 wurde gleich 100 angenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt.

T a b. I

ϑ	(hkl)	$I_1(T=290)$	$I_2(T=567)$	I_1/I_2
18° 22'	1 0 0 2	128,2	130,7	0,99
19° 45'	1 0 $\bar{1}$ 0	138,2	136,2	1,02
21° 52'	1 0 $\bar{1}$ 1	314,1	295,2	1,06
27° 30'	1 0 $\bar{1}$ 2	82,4	72,8	1,128
35° 15'	1 0 $\bar{1}$ 3	177,2	149,5	1,20
35° 33'	1 0 $\bar{2}$ 0			
41° 15'	1 1 $\bar{2}$ 2	100,0	84,9	1,20
43° 20'	2 0 $\bar{2}$ 1	80,5	60,7	1,205
54° 35'	2 0 $\bar{2}$ 3	36,8	25,7	1,43
58° 22'	1 0 $\bar{1}$ 5	46,0	26,7	1,74
58° 45'	1 1 $\bar{2}$ 4			
64° 20'	2 1 $\bar{3}$ 1	83,2	59,6	1,43

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten

Die Intensität einer DEBYE-SCHERRER Linie wird durch die Formel

$$I = \frac{n^2 \lambda^3 e^4}{m^2 c^4} \cdot S^2 \cdot f_T^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta} f(\mu) \quad (1)$$

dargestellt, mit folgender Bedeutung der Bezeichnungen: n — Zahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit, λ — Wellenlänge der RÖNTGEN-Strahlen, e — Elektronenladung, m — Elektronenmasse, c — Lichtgeschwindigkeit, ϑ — BRAGGScher Winkel, μ — Absorptionskoeffizient des Zinks, S — Strukturfaktor, f_T — Atomstrukturfaktor.

Die Ausdrücke $f(\mu)$, n , ϑ sind von der Temperatur abhängig, doch ist ihr Einfluss klein, so dass man kurz schreiben kann

$$I \cong A \cdot f_T^2 \quad (2)$$

und da f_T , als Amplitude der Streuung durch das Atom im Kristall bei der Temperatur T , und f_0 , als Streuungsamplitude des Atoms beim absolutem Nullpunkt, durch die Gleichung $f_T = f_0 e^{-M}$ verbunden sind, ergibt sich.

$$I \cong A f_0^2 e^{-2M}. \quad (3)$$

Der Ausdruck e^{-2M} ist der Temperaturkoeffizient von DEBYE und WALLER. Für reguläre Kristalle ist

$$M = \frac{6h^2 T}{mk\theta} \left(\Phi(x) + \frac{x}{4} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad (4)$$

wo h die PLANCKSche Konstante, m — die Atommasse, k — die BOLTZMANNsche Konstante, θ — die charakteristische Temperatur bedeuten, $x = \frac{\theta}{T}$ und $\Phi(x)$ die in der Theorie der spezifischen Wärme auftretende DEBYEsche Funktion bezeichnet. Für Zinkkristalle hat ZENER (6) die Gleichung

$$M = (a \cos^2 \psi + b \sin^2 \psi) \left(\Phi(x) + \frac{x}{4} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \quad (5)$$

aufgestellt, wo a und b von der Temperatur linear abhängige Konstanten sind und ψ den Winkel zwischen der c -Achse und der Normalen zur reflektierenden Ebene bedeutet. Es ist $\cos \psi = \frac{l}{R} \left\{ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{l}{R} \right)^2 \right\}^{-1/2}$; $R = c/a$. Um die Koeffizienten a und b zu bestimmen, schreibt man (5) in der Form

$$M = AT(B \cos^2 \psi + 1) \left(\Phi(x) + \frac{x}{4} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}. \quad (6)$$

Jetzt sind die Koeffizienten A und B von der Temperatur unabhängig. Da sich der Faktor $\Phi(x) + \frac{x}{4}$ für $T > 0$ nur wenig von eins unterscheidet, kann (6) folgendermassen geschrieben werden

$$M = AT(B \cos^2 \psi + 1) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}. \quad (7)$$

Auf Grund von (3) beträgt das Intensitätsverhältnis der Linie bei den Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 = 290^\circ K$; $T_2 = 567^\circ K$; $\vartheta = 230^\circ K$)

$$I_1/I_2 = e^{-2(M_1 - M_2)}, \quad (8)$$

oder

$$\log I_1/I_2 = 2(M_2 - M_1). \quad (8a)$$

Unter Beachtung von (7) erhält man

$$\frac{\log I_1/I_2}{\sin^2 \vartheta / \lambda^2} = 2AB(T_2 - T_1) \cos^2 \psi + 2A(T_2 - T_1). \quad (9)$$

Die graphische Darstellung der linken Seite der Gleichung (9) als Funktion von $\cos^2 \psi$ ergibt, dass die experimentellen Punkte angenähert auf einer Geraden liegen (Fig. 2). Aus dem Neigungswinkel der Geraden und

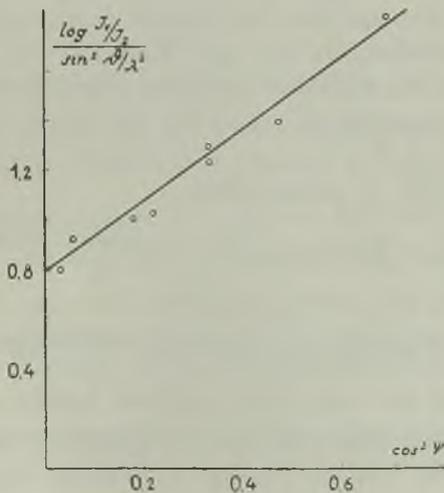


FIG. 2

der Ordinate des Schnittpunktes mit der Ordinatenachse können A und B bestimmt werden. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2

hkl	I_1/I_2	$\frac{\log I_1/I_2}{\sin^2\theta/\lambda^2}$	ψ	$\cos^2\psi$
0002	0,99	—	0°	1,00
10 $\bar{1}$ 0	1,02	0,421	90°	0
10 $\bar{1}$ 1	1,06	1,004	65°	0,179
10 $\bar{1}$ 2	1,128	1,370	47°	0,466
10 $\bar{1}$ 3	1,20	1,299	35,5°	0,661
11 $\bar{2}$ 0			90°	0
11 $\bar{2}$ 2	1,20	1,002	61,7°	0,224
20 $\bar{2}$ 1	1,205	0,932	76,9°	0,052
20 $\bar{2}$ 3	1,43	1,243	55,0°	0,328
10 $\bar{1}$ 5	1,74	1,830	23,2°	0,842
11 $\bar{2}$ 4			42,8°	0,539
21 $\bar{3}$ 1	1,40	0,806	80,0°	0,030

Der Neigungswinkel der Kurve wurde zu $\operatorname{tg}\alpha = 2$ berechnet, der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse hat die Ordinate 0,08. Daraus ergibt sich $A = 1,46$ und $B = 2,0$. Der den Ebenen (10 $\bar{1}$ 3) und (11 $\bar{2}$ 0) entsprechende Punkt ist unsicher, da sich die Winkel ψ für diese Ebenen bedeutend voneinander unterscheiden (35,5° und 90°). Der zweite, den Ebenen (10 $\bar{1}$ 5) und (11 $\bar{2}$ 4) entsprechende Punkt ist, mit Rücksicht auf die näher gelegenen Winkel ψ (23,2° und 42,8°) viel sicherer. Setzt man die Werte für A und B in (7) ein, so ergibt sich

$$M = 1,46T (2,0 \cos^2\psi + 1) \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \cdot 10^{-2}$$

oder

$$M = 1,46T (3,0 \cos^2\psi + \sin^2\psi) \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \cdot 10^{-3}. \quad (10)$$

Nachstehende Tabelle enthält die von verschiedenen Verfassern berechnete Gleichung für M :

$$\text{ZENER: } M = 4,04 \cdot 10^{-3} (1,8 \cos^2\psi + \sin^2\psi) \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2},$$

$$\text{BRINDLEY: } M = 6,26 \cdot 10^{-3} (2,56 \cos^2 \psi + \sin^2 \psi) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2},$$

$$\text{WOLLAN: } M = 8,08 \cdot 10^{-3} (2,8 \cos^2 \psi + \sin^2 \psi) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2},$$

$$\text{WRONSKI: } M = 5,4 \cdot 10^{-3} (3,0 \cos^2 \psi + \sin^2 \psi) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}.$$

Der vom Verfasser erhaltene Wert für das Verhältnis a/b liegt dem von WOLLAN am nächsten. JAUNCEY und BRUCE (3) haben bei Messung der Reflexion der RÖNTGEN-Strahlen an einem einzelnen Zinkkristall, bei Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur, für das Verhältnis a/b den Wert 2,96 gefunden, der dem Wert des Verfassers $a/b = 3,0$ sehr nahe kommt.

Die Amplitude der Wärmeoszillationem der Zinkatome

Nach WALLER und JAMES (4) kann der Temperaturkoeffizient in der Form $e^{-8\pi^2 \mu_\psi^2 \sin^2 \vartheta / \lambda^2}$ geschrieben werden, wo μ_ψ^2 den Mittelwert des Amplitudenquadrats der Wärmeschwingungen des Atoms, normal zu der die RÖNTGEN-Strahlen reflektierenden Ebene, bedeutet. Die Gleichung

$$M = 8\pi^2 \mu_\psi^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \quad (11)$$

ermöglicht die Berechnung von μ_ψ^2 mit Hilfe der experimentell gefundenen Gleichung für M . Mit Hilfe der Gleichung

$$\mu_\psi^2 = \frac{M}{8\pi^2 \sin^2 \vartheta / \lambda^2} = \frac{1,46 \cdot T \cdot 10^{-3}}{8\pi^2} (3,0 \cos^2 \psi + \sin^2 \psi) \quad (12)$$

kann die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Atomverschiebung im Kristall in einer bestimmten Richtung, bei gegebener Temperatur, berechnet werden. Für $\psi = 0$, d. h. wenn die Atomschwingungen im Zinkkristall parallel zur c -Achse erfolgen, erhält man für die Zimmertemperatur $\mu_{\psi=0} = 0,127 \text{ \AA}$, in normaler Richtung zur c -Achse dagegen $\mu_{\psi=90^\circ} = 0,0734 \text{ \AA}$. Für die Richtungen zwischen 0 und 90° ergeben sich für μ_ψ Werte zwischen diesen Grenzwerten: $\mu_{\psi=0} > \mu_\psi > \mu_{\psi=90^\circ}$. In nachstehender Tabelle sind die von einigen Verfassern erhaltenen μ_ψ -Werte angeführt.

	$\sqrt{\mu_{\psi=0}^2}$	$\sqrt{\mu_{\psi=90^\circ}^2}$
ZENER:	0,0853Å	0,0636Å
JAUNCEY:	0,1265	0,0791
WOLLAN:	0,153	0,0913
WRONSKI:	0,127	0,0734

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte liegen denen von JAUNCEY am nächsten.

Die charakteristische Temperatur des Zinks

Die Gleichung (11) erlaubt es, aus den Intensitätsmessungen der reflektierten RÖNTGEN-Strahlen Schlüsse zu ziehen über die Art der atomaren Schwingungen in den Zinkkristallen, abhängig von der Schwingungsrichtung und der Temperatur. Auf diese Weise können die das Atom im Kristallnetz bindenden Kräfte näher untersucht werden. Die Atomschwingungen können auch aus der spezifischen Wärme genauer erforscht werden, jedoch ergeben sich in diesem Falle nur gewisse Durchschnittswerte. Unter der Annahme, dass die Theorie von DEBYE und WALLER einen gewissen Durchschnittswert für den Temperaturkoeffizienten der Zinkkristalle ergibt, kann (11) mit (4) in Zusammenhang gebracht werden. Aus dem Vergleich ergibt sich der Durchschnittswert für das mittlere Amplitudenquadrat der atomaren Schwingungen im Zinkkristall:

$$8\pi^2 \mu^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{6h^2 T}{mk\Theta} \left(\Phi(x) + \frac{x}{4} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad (13)$$

Man hat also

$$\mu^2 = \frac{3h^2 T}{4\pi^2 mk\Theta^2} \left(\Phi(x) + \frac{x}{4} \right). \quad (14)$$

Ersetzt man $\Phi(x) + \frac{x}{4}$ durch den Näherungswert (1), so ergibt sich

$$\mu^2 = \frac{3h^2 T}{4\pi^2 mk\Theta^2}. \quad (15)$$

Setzt man in (15) für μ den Mittelwert $\frac{\mu_{\psi=0}^2 + 2\mu_{\psi=90^\circ}^2}{3}$ ein, so müsste sich für Θ angenähert der gleiche Wert ergeben, wie aus der Messung der spezifischen Wärme, nämlich $\Theta = 235^\circ$. Unter Zuhilfenahme von (15) kann die für die Schwingungen längs der Hauptachse c und normal zu derselben charakteristische Temperatur der Zinkkristalle bestimmt werden. Vorausgesetzt, dass die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Atomver-

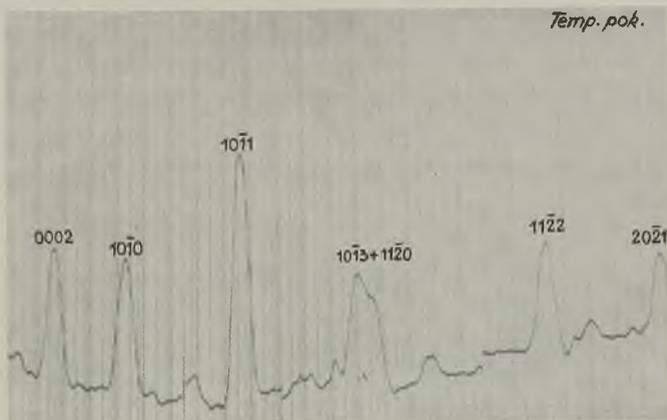


FIG. 3a

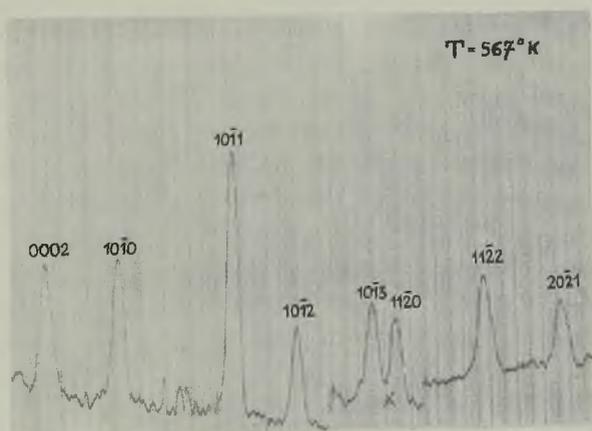


FIG. 3b

schiebung für das Zinkkristall $\mu_{\psi=0} = 0,127 \text{ \AA}$ ist, müsste sich für die charakteristische Temperatur dieses Kristalls $\Theta_{\parallel} = 200^{\circ} K$ und $\Theta_{\perp} = 347^{\circ} K$ ergeben. GOENS und GRÜNEISEN (2) haben aus Messungen der Wärmeausdehnung, längs der c -Achse und normal zu derselben, in den Zinkkristallen, für die charakteristische Temperatur in diesen Richtungen die Werte $\Theta_{\parallel} = 200^{\circ} K$ und $\Theta_{\perp} = 320^{\circ} K$ erhalten. WOLLAN erhielt stärker abweichende Werte, nämlich $\Theta_{\parallel} = 170^{\circ} K$ und $\Theta_{\perp} = 285^{\circ} K$. Nachstehende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse:

	$\Theta_{\psi=0}$	$\Theta_{\psi=90^{\circ}}$
GOENS und GRÜNEISEN	200 ^o	320 ^o
WOLLAN	170 ^o	285 ^o
WRONSKI	200 ^o	347 ^o

Die Abhängigkeit der Linienintensität von ψ weist auf eine Anisotropie der Wärmeschwingungen der Atome im Zinkkristall hin. Um zu entscheiden, ob auch eine Anisotropie der Atome selbst vorhanden ist, müsste die absolute Linienintensität berechnet und die Kurve der Atomstrukturfaktoren bestimmt werden. In den vorliegenden Untersuchungen konnten leider nur die relativen Intensitäten bestimmt werden. Die Asymmetrie der Kristallnetzschnitte müsste sich nicht nur in Intensitätsänderungen, sondern auch in Verschiebungen der Linien infolge Änderung der Netzkonstante äussern. Da die Schwingungsamplitude längs der c -Achse grösser ist, als normal zu derselben, unterliegt die Netzkonstante für grössere Winkel ψ grösseren Veränderungen. Verschiedene Veränderungen der Netzkonstante ziehen verschiedene Änderungen der Verschiebungen nach sich. Dies ist für die Ebenen $10\bar{1}3$ und $11\bar{2}0$ deutlich ersichtlich aus Fig. 3a (Zimmertemperatur) und 3b ($T = 567^{\circ} K$). Der Unterschied in den Netzänderungen der beiden Ebenen bedingt, dass der Abstand zwischen den von ihnen reflektierten Linien mit der Temperatur zunimmt.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr S. PIENKOWSKI für die Überlassung des Themas und die entgegenkommende Leitung dieser Arbeit, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Streszczenie

Posługując się metodą DEBYE'A-SCHERRERA wyznaczono względne natężenia promieni RÖNTGENA odbitych od różnych ścian kryształów cynku dla temperatury pokojowej oraz dla $T = 567^{\circ} K$. Na podstawie

tych pomiarów obliczono współczynnik temperaturowy natężenia M . Na amplitudę drgań cieplnych atomów cynku w kierunku osi c i w kierunku prostopadłym do niej utrzymano dla temperatury pokojowej wartości $\mu_{\psi=0} = 0,127 \text{ \AA}$ i $\mu_{\psi=90^\circ} = 0,0734 \text{ \AA}$. Wartości tych użyto do obliczenia temperatury charakterystycznej cynku we wspomnianych kierunkach i stąd otrzymano $\Theta_{\parallel} = 200^\circ K$ i $\Theta_{\perp} = 347^\circ K$.

Literaturverzeichnis

1. BRINDLEY, G. V.: *Phil. Mag.* **21**, 142 (1936).
2. GRÜNEISEN, E. und GOENS, E.: *ZS. für Phys.* **29**, 141 (1924).
3. JAUNCEY, S. F. M. BRUCE, A. W.: *Phys. Rev.* **50**, 5 (1936).
4. WALLER, I. and JAMES, R. W.: *Proc. Roy. Soc. (A)* **117**, 214, (1927).
5. WOLLAN, E. O. and HARVEY, G. G.: *Phys. Rev.* **51**, 1054 (1937).
6. ZENER, C.: *Phys. Rev.* **49**, 122 (1936).

Über den RAMANEffekt im Fluoren

Rozproszenie RAMANOWSKIE fluorenu

Von Danuta POŚWIAT, Warschau, Institut für Experimentalphysik der
Josef PIŁSUDSKI Universität

(Eingegangen am 18 März 1939)

Es wurde das RAMANSpektrum des gelösten Fluorens untersucht. Als Lösungsmittel diente Schwefelkohlenstoff in welchem $C_{13}H_{10}$ relativ schwach fluoresziert. Die bei Erregung mit Licht von 4358\AA erhaltenen RAMANlinien haben die im Spektralbereich $4412\text{\AA} - 4683\text{\AA}$ gelegenen Fluoreszenzbanden als Untergrund. Die Frequenzwerte der verschobenen Streulinien betragen 265, 395, 545, 605, 740, 840, 1025, 1150, 1240, 1305, 1355, 1475 und 1590 cm^{-1} . Das RAMANSpektrum des Fluorens bestätigt die Regel, dass gewisse, für das Benzol charakteristische Schwingungen, auch in seinen Derivaten erhalten bleiben. Das Auftreten der für Benzolsubstitutionen in Orthostellung charakteristischen Schwingungsfrequenz von 1025 cm^{-1} im Streuspektrum des Fluorens beweist die Richtigkeit der auf Grund von chemischen Untersuchungen erhaltenen Strukturformel des Fluorens.

Einleitung

Die Untersuchung der RAMANSpektren liefert einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der molekularen Struktur der Materie. Allerdings ist die Zuordnung der RAMANfrequenzen zu den entsprechenden Molekülschwingungen gewöhnlich mit Schwierigkeiten verknüpft, und lässt sich nur in relativ einfachen Fällen durchführen. Bei Molekülen von komplexer Struktur müssen die Untersuchungen auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden, damit die unabhängig voneinander erhaltenen Ergebnisse verglichen werden können.

Die Untersuchung des RAMANSpektrums für Fluoren erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von B. TWAROWSKA (4).

Versuchsordnung

Das Fluoren tritt in Form von Kristallpulver auf und eignet sich daher nicht zur Untersuchung der RAMANstreuung nach der gewöhnlich

angewandten Methode; es muss entweder geschmolzen oder aufgelöst werden. Die Untersuchung des geschmolzenen Fluorens gestaltet sich äusserst schwierig, da das Fluoren in einer nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes gelegenen Temperatur in einen neuen Körper übergeht. Aus diesem Grunde, wurde das Fluoren im aufgelösten Zustand untersucht. Als Lösungsmittel diente Schwefelkohlenstoff, der selbst ein linienarmes RAMANSpektrum aufweist, und bei Zimmertemperatur eine gesättigte $C_{13}H_{10}$ -Lösung von grosser Konzentration liefert.

Die benutzte Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Das vom Kondensator K gesammelte Licht der gekühlten Quecksilberlampe L , fiel auf das

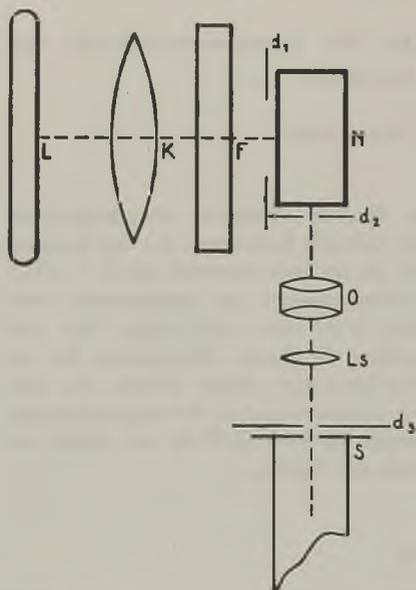


FIG. 1

Gefäss N mit der zu untersuchenden Lösung, vor dem der Flüssigkeitsfilter F mit einer wässrigen Natriumnitritlösung angebracht war. Die Streustrahlung wurde, normal zur Einstrahlungsrichtung, durch ein aus Objektiv und Linse gebildetes optisches System, auf dem Spektrographenspalt gesammelt. Zum Zwecke der Ausschaltung der von den Gefässwänden reflektierten Strahlen, waren auf dem Wege der erregenden und gestreuten Strahlung die Diaphragmen $d_1 d_2 d_3$ angebracht.

Bei der Wahl der photographischen Platten wurde besonders auf die Empfindlichkeit für blaues Licht und auf die Feinkörnigkeit geachtet. Als sehr geeignet erwiesen sich die feinkörnigen Agfa Spektralplatten „Blau Ultra Rapid“.

Bei 12 Amp. Stromstärke ergab sich das RAMANSpektrum unter Verwendung eines lichtstarken Spektrographen von etwa $60 \text{ \AA}/\text{mm}$ mittlerer Dispersion, bei Bestrahlung mit der Hg Linie 4358 \AA , nach 15 Minuten Belichtungszeit. Die Fluoreszenzbanden des Fluorens, mit dem stärksten Maximum bei etwa 4560 \AA , sowie das kontinuierliche Hg-Spektrum, bilden den Untergrund für die RAMANlinien (Fig. 2). Der Einfluss des Hg-Spektrums kann, bei Verwendung eines Spektrographen von grösserer Dispersion, bedeutend herabgesetzt werden; allerdings erstreckt es sich dann auf ein grösseres Gebiet der photographischen Platte. Die störende Wirkung der Fluoreszenzbanden wurde dadurch abgeschwächt, dass die Belichtung unterbrochen wurde, als die Schwärzung der RAMANlinien bereits im geradlinigen Teil der SCHWARZSCHILDSchen Schwärzungskurve, die der



FIG. 2

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a title or introductory paragraph.



Main body of faint, illegible text, likely the primary content of the page.

Fluore
Die L
ab. Mi
zeien
iese Be

Die
in Speis
nagel

Kare v
spezifische
fines aus c

Die Z
schwingun
wir zuf
Die Frequ
servate
konzolri
schwing

Fluoreszenzbanden dagegen noch im unteren Teil der Kurve gelegen war. Die Linien hoben sich dann gut vom Untergrund der Fluoreszenzbanden ab. Mit Rücksicht auf die grossen Unterschiede in der Intensität der einzelnen RAMANlinien, mussten, zum Zwecke ihrer Verdeutlichung, verschiedene Belichtungszeiten gewählt werden.

Versuchsergebnisse.

Die mit Hilfe eines Komparators bestimmten Wellenlängen liegen im Spektralbereich $4412 \text{ \AA} - 4683 \text{ \AA}$ und sind in Tab. I, Spalte 1, zusammengestellt.

Tabelle I

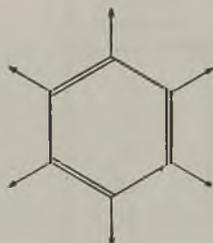
Wellenlänge	Wellenzahl	RAMAN-Frequenzen	Relative Intensität
4412	22680	265	2
4434	22550	395	1
4465	22400	545	2
4476	22340	605	1,5
4504	22205	740	5
4524	22105	840	5
4560	21920	1025	6
4588	21795	1150	3
4606	21705	1240	6
4621	21640	1305	5,5
4631	21590	1355	2
4659	21470	1475	6
4683	21355	1590	10

Keine von diesen RAMANlinien kann einer kurzwelligeren Hg-Linie zugeschrieben werden, da diese letzteren, nach Durchgang des erregenden Lichtes durch das Filter, sehr schwach sind.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zuordnung der RAMANlinien zu den entsprechenden Molekülschwingungen wurde mit Hilfe der bekannten Regeln durchgeführt, und zwar auf Grund der $\Delta\nu$ -Werte der RAMANlinien und ihrer Intensitäten. Die Frequenzen $\Delta\nu$ gleich 1590, 1150, 1025 und 605 cm^{-1} sind für die Benzolderivate charakteristisch, wobei $\Delta\nu=1590$ der Doppelbindung $C=C$ im Benzolring, $\Delta\nu=1150$ dagegen der CH -Gruppe zuzuschreiben ist. Auch die Schwingungsfrequenz 1025 cm^{-1} und die im vorliegenden Falle nicht auf-

treten die Schwingung 1000 cm^{-1} entsprechen den Benzolderivaten und hängen nicht von der Art und der Masse der substituierten Atome ab. Die unbedeutenden Schwankungen für die einzelnen Ablesungen der Frequenzwerte liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Es ist für Benzol charakteristisch, dass die Schwingungsfrequenz 1000 cm^{-1} in seinen Orthosubstitutionen verschwindet, während die Frequenz 1025 cm^{-1} stark vertreten ist, wie das ja auch für Fluoren der Fall ist. Die Frequenz 605 cm^{-1} ist kennzeichnend für die Ringstruktur; sie tritt auch in anderen Benzol-Derivaten auf. Die Frequenz 840 cm^{-1} unterscheidet sich wenig vom Wert 849 cm^{-1} , den KETTENRING, SCHUTTS und ANDREWS (1), auf Grund eines mechanischen Modells, den in Fig. 3 schematisch dargestellten Schwingungen des Benzolringes zuschreiben. Die Frequenz 1475 cm^{-1} ist die Schwingungsfrequenz der CH_2 -Gruppe (Fig. 4), 740 cm^{-1} die der CH -



F.G. 3

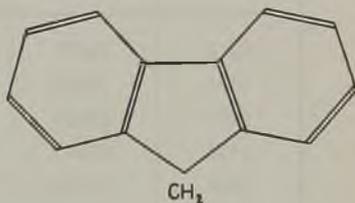


FIG. 4

Gruppe und 1240 cm^{-1} die der C-C Gruppe, während 265 cm^{-1} und 545 cm^{-1} Deformationsschwingungsfrequenzen sind und 395 cm^{-1} als Kombinationsschwingung $1240-840\text{ cm}^{-1}$ angesehen werden kann.

Die angeführte Zuordnung wurde auf Grund des in der Literatur befindlichen Materials durchgeführt. Es ist auffallend, dass die für Benzol charakteristische Schwingung $\Delta\nu = 2947\text{ cm}^{-1}$, die der CH -Gruppe zugeschrieben wird, nicht auftritt, trotzdem die CH -Gruppe im Fluorenmolekül vorhanden ist. Auch in vielen anderen Benzolderivaten, in denen die CH -

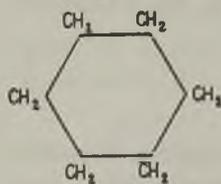


FIG. 5

Gruppe vorhanden ist, fehlt diese Schwingung. Dagegen tritt sie im Zylohexan auf, das die CH -Gruppe gar nicht aufweist (Fig. 5). Es kann daher die Vermutung ausgesprochen werden, dass die für Benzol gefundene Schwingungsfrequenz, die zufällig mit der Frequenz der aliphatischen CH_2 -Gruppe übereinstimmt, mit der Symmetrie des Benzolrings zusammenhängt und bei den Substitutionen verschwindet, wie das ja mit Fluoren der Fall ist. Es verbleiben noch die Schwingungen 1305 und 1355 cm^{-1} . Der Bau des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums (3) gestattet $1355 = 1590 - 1475 + 1240\text{ cm}^{-1}$ anzunehmen.

Da die Untersuchungen über Intensität und Polarisationsverhältnisse im RAMANSpektrum des Fluorens noch fehlen, steht die Zuordnung der Frequenz 1355 cm^{-1} noch offen. Das gleiche gilt für die Frequenz 1305 cm^{-1} . TWAROWSKA (4) hat die Frequenz 1355 cm^{-1} der CH_2 -Gruppe zugeschrieben, jedoch entspricht dies nicht den Tatsachen, da CH_2 in keiner der zahlreichen untersuchten Substanzen, die diese Gruppe enthalten, kleinere Schwingungen als 1400 cm^{-1} aufweist.

In Tab. II sind die RAMANfrequenzen des Fluorens (Spalte II, IV und VI) und die RAMANfrequenzen für verschiedene Benzolderivate (Spalte I, III und V), nach der Schwingungsart geordnet, zusammengestellt. Die

Tabelle II

Valenzschwingungen		Deformationsschwingungen		Kombinationsschwingungen	
I	II	III	IV	V	VI
849	840		265		395
1026	1025	100—820	545		1355
1166	1150		605	200—1450	
	(1240)		740		
	(1305)				
1450	1475				
1595	1590				

letzten rühren von verschiedenen RAMANuntersuchungen her, welche in dem Buch „Der SMEKAL-RAMAN-Effekt“ von KOHLRAUSCH (2, 3) zusammengefasst wurden. Es ist ersichtlich, dass die für die Benzolderivate charakteristischen Valenzschwingungen im Fluoren erhalten bleiben, dagegen stimmen die Frequenzen der Deformationsschwingungen zwar nicht genau mit den analogen Frequenzen anderer Benzolderivate überein, jedoch liegen sie in demselben Bereich. Nur die Schwingungsfrequenz 605 cm^{-1} entspricht der für Benzol und seine Derivate charakteristischen Schwingung 616 cm^{-1} . Ähnlich verlaufen die zusammengesetzten Schwingungen. Die beiden RAMANlinien des Fluorens 1305 und 1240 cm^{-1} , von der relativen Intensität 5 und 6, wurden bisher in keiner der den untersuchten RAMANSpektren ähnlichen Verbindungen aufgefunden. Das Auftreten der Schwingungsfrequenz 1025 cm^{-1} und das für die Orthoverbindungen typische Fehlen der Frequenz 1000 cm^{-1} bestätigt die auf Grund chemischer Untersuchungen erhaltene Gestalt der Strukturformel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$ (Fig. 6).

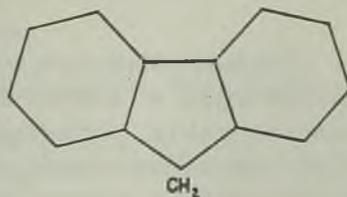


FIG. 6

RAMANfrequenzen des Fluorens und seine Photolumineszenz- und Absorptionsbanden

Tab. III enthält die den Höchstwerten der Photolumineszenz und der Absorptionsbanden des Fluorens entsprechenden Wellenzahl-Differenzen, unter Angabe der Art und Zahl der Banden, und der visuell abge-

Tabelle III

	Fluoreszenzbanden			Phosphoreszenzbanden			Absorptionsbanden		
	Zahl der Bandensysteme	Zahl der einzelnen Banden	Intensität	Zahl der Bandensysteme	Zahl der einzelnen Banden	Intensität	Zahl der Bandensysteme	Zahl der einzelnen Banden	Intensität
1350 cm^{-1}	1	2	sehr gross				1	2	sehr gross
1025	2	8 und 9	gross				2	8 und 9	gross
840	1	17	klein				1	17	klein
545							1	3	"
395	1	17	"				1	17	"
260							1	6	"
1150				1	6	gross			
395				3	10	gross			

schätzten Intensität. Vergleichend ist ersichtlich, dass einige Werte des RAMANSpektrums den Wellenzahl-Differenzen der Photolumineszenz und den Absorption bandenmaxima entsprechen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. PIENKOWSKI, für seine wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Streszczenie

Zbadano widmo ramanowskie fluorenu rozpuszczonego w dwusiarczku węgla, w którym $C_{13}H_{10}$ fluoryzuje stosunkowo słabo. Prążki ramanowskie, pochodzące z rozproszenia prążka 4358 \AA , występują na tle pasma fluorescencji w obszarze widmowym $4412 \text{ \AA} - 4683 \text{ \AA}$. $\Delta\nu$ ramanowskie wynoszą; 265, 395, 545, 605, 740, 840, 1025, 1150, 1240, 1305, 1355, 1475 i 1590 cm^{-1} . Widmo ramanowskie fluorenu po-

twierdza regułę, że pewne charakterystyczne dla benzenu drgania zachowane są również w jego pochodnych. Występowanie drgania o częstości 1025 cm^{-1} , charakterystycznego dla benzenowych podstawień orto, wskazuje na słuszność wzoru strukturalnego fluorenu, otrzymanego na podstawie badań chemicznych.

Literaturverzeichnis

1. KETTERING, C. F., SCHUTTS, L. W. und ANDREWS, D. H.: *Phys. Rev.* **36**, 531 (1930).
2. KOHLRAUSCH, K. W. E.: Der SMEKAL-RAMAN - Effekt, Berlin (1931)
3. KOHLRAUSCH, K. W. F.: Der SMEKAL-RAMAN - Effekt, Ergänzungsband, Berlin (1937).
4. TWARDOWSKA, B.: *ZS. für Phys.*, **109**, 403 (1938).

Zur Theorie des COMPTONEffekts II

W sprawie teorii zjawiska COMPTONA II

Von E. GÓRA, Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef
PIŁSUDSKI Universität

(Eingegangen am 28. März 1939)

In Ergänzung zu Teil I. werden die Bedingungen näher untersucht, die für die Anwendbarkeit der dort entwickelten, durch Einführung einer Einschaltfunktion der Störung ermöglichten, genaueren Lösungsmethode der üblichen Differentialgleichungen für indirekte Prozesse entscheidend sind. Quantitative Folgerungen werden jedoch erst möglich, wenn man die zusätzliche, plausible Annahme macht, dass die Dauer des Prozesses bzw. der Augenblick seines Stattfindens nicht völlig unbestimmt ist, sondern zum mindesten der Größenordnung nach durch die reziproke Halbwertsbreite der verwendeten γ -Strahlung gegeben ist. Aus den bekannten Werten der letzteren folgt dann, dass die Anwendbarkeit der in I. abgeleiteten Formeln und damit auch die der üblichen Näherungsformeln auf Streuung der energiereichsten γ -Strahlen künstlicher Radioaktivität bei beträchtlicher Impulsübertragung an das Elektron zweifelhaft wird. Dies bedeutet eine erhebliche Einschränkung des Gültigkeitsbereiches dieser Formeln gegenüber dem bisher vermuteten.

Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit ((6), im folgenden mit I. bezeichnet) wurde gezeigt, dass die Annahme eines allmählichen Einsetzens der indirekte Übergänge verursachenden Störung eine Behandlung dieses Problems ermöglicht, die konsequenter und exakter ist als die bisher übliche, bei welcher ein plötzliches Einsetzen der Störung voraussetzende Anfangsbedingungen benutzt werden. Abgesehen von der fraglichen Richtigkeit der in analoger Weise wie bei Verwendung der bisherigen Näherungsmethode ausgeführten Integration über das Kontinuum der Endzustände, stellen die in I. erhaltenen Resultate die exakte Lösung des Problems für den Fall eines adiabatischen Einschaltvorgangs dar.

Im vorliegenden Teil der Arbeit sollen nun die Bedingungen für die Anwendbarkeit der in I. für den adiabatischen Grenzfall abgeleiteten For-

meln näher untersucht werden. Diese Formeln stellen den Beginn einer Entwicklung dar, deren nächst höhere Glieder auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung zusätzlicher Übergangsprozesse hinzuweisen scheinen. Der normale einfache Übergangsprozess wäre dem Einwirken einer adiabatischen periodischen Störung zuzuordnen, während ein nicht adiabatischer Verlauf der Störung zusätzliche Übergänge bedingen würde. Dies ist in gewisser Analogie zu dem bekannten Resultat, dass ein adiabatisches Einschalten einer konstanten Störung überhaupt keine Übergänge anregt.

Die Frage ist nun, wann die bekannten, Einfachprozesse voraussetzenden, Formeln näherungsweise gültig sind. In I. war für die Durchführbarkeit der Methode nur vor auszusetzen, dass die Dauer des Einschaltvorgangs viel grösser ist als die grösste der den Energiedifferenzen zwischen Anfangs- und Zwischenzuständen entsprechenden Perioden. Sollte ferner die Verwendung der der üblichen Formulierung der Theorie entnommenen Matrizelemente der Störung zulässig sein, so musste gleichzeitig die Dauer des Einschaltvorgangs viel kleiner sein als die Dauer der Störung. Diese zusätzliche Bedingung ist ohne weiteres zu erfüllen, falls die Dauer der Störung als beliebig lang angesehen werden kann. Es ist aber zweifelhaft, ob dies immer zulässig ist. Physikalische Gründe scheinen eher darauf hinzuweisen, dass es sinnvoll wäre, eine endliche Dauer der Störung anzunehmen, bzw. eine Zeitspanne in Betracht zu ziehen, während welcher das Stattfinden des Prozesses am wahrscheinlichsten ist. Für COMPTONstreuung z. B. ist es in Anbetracht der Tatsache, dass Streuung eines einzelnen Quants an einem einzelnen Elektron beobachtbar ist, einigermaßen plausibel anzunehmen, dass die Dauer des Einwirkens der Störung zumindestens grössenordnungsmässig durch die reziproke Halbwertsbreite, $1/\gamma_e$, der einfallenden γ -Strahlung gegeben ist. Die beiden obigen Bedingungen lassen sich in (vgl. I.37)

$$\frac{1}{|\nu^0_1|} \ll T \ll \frac{1}{\gamma_e} \quad (1)$$

zusammenfassen. Nun sind im allgemeinen die experimentell bekannten Werte für γ_e kleiner als $\alpha^3\nu$ und ferner für $\nu > \nu_0$, wo ν_0 die de BROGLIEsche Ruhfrequenz des Elektrons mc^2/\hbar bedeutet, gemäss der üblichen Formulierung der Theorie der COMPTONstreuung die kleinsten Werte von $\nu^0 \sim \nu_0$. Der zulässige Spielraum für T scheint also in dem experimentellen Untersuchungen zugänglichen Bereich sehr gross zu sein und es ist wohl denkbar, dass (1) sehr gut erfüllt ist und daher die bekannten Formeln mit hinreichender Genauigkeit gelten.

Die erste der in (1) zusammengefassten Bedingungen stellt aber eine ziemlich provisorische Abschätzung dar. Formuliert man sie strenger, was,

wie im folgenden gezeigt werden soll, durch die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit in nächst höherer Näherung ermöglicht wird, so ergibt sich eine wesentliche Verschärfung und infolgedessen beträchtliche Einschränkung des Spielraums für T in (1). Ist nun der Störung im Sinn der besprochenen Annahmen eine Dauer von der Grössenordnung $1/\gamma_e$ zuzuschreiben, so wird dieser Spielraum in gewissen, weiter unten näher zu besprechenden, Fällen so eng, dass die Erfüllung von (1) und daher auch die Anwendbarkeit der bekannten Formeln zweifelhaft wird. Es dürfte dann wahrscheinlich die Berücksichtigung der Möglichkeit weiterer Übergänge notwendig werden.

1. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit in höherer Näherung

Die Einführung einer Einschaltfunktion an Stelle der einer exakteren Behandlung des Problems im Wege stehenden Anfangsbedingung $b_0(0) = 0$ für den Darsteller des Zwischenzustandes ermöglichte die Reduktion der üblichen Differentialgleichungen für indirekte Übergänge (1.3) auf das System (1.22). Durch Ausführung der Differentiation nach t auf der linken Seite von (1.22b) bringt man dieses auf die Form

$$i\dot{b}_0 = \alpha^0 X, B'_0 b_0, \quad (2a)$$

$$\frac{1}{i\nu^0} \dot{X}, B'_0 b_0 = [(X, -1) A'_0 + i\pi\alpha A'_\lambda \alpha^\lambda X, B'_0] b_0. \quad (2b)$$

Hierbei bezeichnen α^0 , α^λ und B^0 die Operatoren

$$\alpha^0 = \sum_r \frac{A_r^0}{\nu_r^0}, \quad \alpha^\lambda = \sum_r \frac{A_r^\lambda}{\nu_r^0} \quad (3)$$

und

$$B'_0 b_0 = -i\nu^0 e^{i\nu^0 t} \int_{t_0}^t dt' e^{i\nu^0 t'} A'_0(t') b_0(t'). \quad (4)$$

Bezüglich der weiteren Bezeichnungsweise sei auf I. verwiesen.

Um eine einfache Lösung zu erhalten, war in (1.25,27) ausser der bereits in (1) enthaltenen Bedingung

$$\frac{1}{|\nu^0|} \ll T \quad (5)$$

noch vorauszusetzen, dass

$$\dot{b} \ll |\nu^0 b_0| \quad (6)$$

sei. Bei Vernachlässigung aller zeitlichen Ableitungen in (2b) und auf der rechten Seite von (2a) erhielten wir dann in nullter Näherung durch Eli-

mination der X , die direkt integrierbare Differentialgleichung (1.32), die, wenn abkürzungshalber

$$x_0 = H_0^0 - \frac{i\pi\rho |H_\lambda^0|^2}{1 + i\kappa}, \quad (7)$$

mit

$$H_n^m = \alpha_n^m A_n' \quad (8)$$

und (vgl. I.35)

$$\kappa = \pi\rho H_\lambda^\lambda \quad (9)$$

gesetzt wird, einfach lautet

$$i\dot{b}_0/b_0 = x_0. \quad (10)$$

Der Imaginärteil von x_0 liefert die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit.

Wir wollen nun die (10) entsprechende Formel in nächst höherer Näherung, d. h. bei Beibehaltung der ersten Ableitungen, ableiten. Um unsere Überlegung möglichst einfach zu gestalten, nehmen wir an, dass die Einschaltfunktion für alle A_0' dieselbe ist, etwa $F(t)$ (s. I.12). Dies wäre der Fall, wenn sie dem einfallenden Quant zuzuordnen ist. Ausserdem würden die abzuleitenden Formeln noch von einer Zeitabhängigkeit der Produkte $A_\lambda' A_\lambda^\lambda$ abhängen. Da aber nur die Einführung einer Einschaltfunktion für die A_0' zur Durchführung unserer Überlegungen in I. notwendig war, soll von einer Berücksichtigung weiterer Einschaltfunktionen abgesehen werden. Diese würden ja doch nur eine bedingungsweise Einschränkung der Gültigkeit unserer Formeln zur Folge haben.

Es ist vorteilhaft, zunächst

$$f = \log F$$

zu setzen. Dann wird nämlich

$$\dot{A}_0' = A_0' \dot{F}/F = A_0' \dot{f}$$

und wir erhalten durch partielle Integration von (1.18) bei Vernachlässigung aller höhere Ableitungen enthaltenden Glieder

$$B_0' b_0 = A_0' [1 + (f' - ix)/iv^0] b_0, \quad (11)$$

wobei $b_0 = e^{-i\int x dt}$ angesetzt wurde. Führen wir diesen Ausdruck in (2b) ein und bringen wir alle Ableitungen enthaltende Glieder auf die rechte Seite, so erhalten wir

$$(X_0 - 1) A_0' + i\pi\rho A_\lambda' \alpha_\lambda^\lambda X_0 A_0' = i\pi\rho A_\lambda' \alpha_\lambda^\lambda \frac{X_0'}{v_0'} (x + if') A_0' + \dot{X}_0 A_0' / iv_0'. \quad (12)$$

Lässt man die rechte Seite weg, so erhält man in nullter Näherung (vgl. 1.29)

$$X_{0,0} A_0' = A_0' - i\pi\rho A_\lambda' H_0^\lambda / (1 + i\kappa). \quad (13)$$

Ist, wie oben angenommen wurde, die Zeitabhängigkeit aller A_0' die gleiche und dürfen ferner alle anderen A_{λ}' , A_{λ}^{λ} als konstant betrachtet werden, so wird

$$\dot{X}_{,0} = 0 \quad (14)$$

und man erhält durch Einsetzen von (13) und (14) auf der rechten Seite von (12) das Gleichungssystem

$$X_{,1}A_0' + i\pi\rho A_{\lambda}'\alpha_{\lambda}' X_{,1}A_0' = i\pi\rho A_{\lambda}'\left(H_{01}^{\lambda} - \frac{i\alpha_{\lambda}H_0^{\lambda}}{1+i\alpha}\right)(x_0 + if) \quad (15)$$

zur Bestimmung der $X_{,1}$. Hierbei wurde in Verallgemeinerung von (8)

$$H_{01}^{\lambda} = \alpha_{\lambda}' A_{\lambda}^0 / \nu_{\lambda}'^2 \quad (16)$$

gesetzt. Der Index 1 von H_{01}^{λ} soll auf ein zusätzliches ν_0^0 im Nenner hinweisen. Ebenso wie in (1.28-31) folgt aus (15)

$$X_{,1}A_0' = \frac{i\pi\rho A_{\lambda}'}{1+i\alpha} \left(H_{01}^{\lambda} - \frac{i\alpha_{\lambda}H_0^{\lambda}}{1+i\alpha} \right) (x_0 + if). \quad (17)$$

(13) und (17) setzen wir nun in Gleichung (1a) ein, die in der angestrebten Näherung

$$xb_0 = \alpha_0' X, B_0' b_0 = \alpha_0' [X_{,0} + X_{,1} - (x_0 + if)X_{,0}/\nu_0^0] A_0' b_0$$

lautet und erhalten schliesslich in Verallgemeinerung von (10) in erster Näherung

$$x = x_0 - x_1(x_0 + if), \quad (18)$$

mit

$$x_1 = H_{01}^0 - \frac{i\pi\rho}{1+i\alpha} \left(H_{\lambda 1}^0 H_0^{\lambda} + H_{\lambda}^0 H_{01}^{\lambda} - \frac{i\alpha_{\lambda} H_{\lambda}^0 H_0^{\lambda}}{1+i\alpha} \right). \quad (18')$$

In analoger Weise könnte man beliebig höhere Näherungen erhalten. Für unsere Zwecke, das ist die exaktere Formulierung der Gültigkeitsbedingungen der in nullter Näherung erhaltenen Formeln, sind jedoch die in erster Näherung abgeleiteten Formeln hinreichend.

II. Die Gültigkeitsbedingungen

Die Kenntnis der Lösung in nächst höherer Näherung ermöglicht eine exaktere Formulierung der etwas vagen, provisorischen Bedingungen (5) und (6) für die Anwendbarkeit der nullten Näherung. Da nur die Kenntnis des Imaginärteils von x zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts nötig ist, setzen wir $x_i = \delta_i - i\gamma_i$ mit reellem δ_i und γ_i und erhalten durch Tren-

nung des Real- und Imaginärteils von (18) die halbe Übergangswahrscheinlichkeit bzw. „Dämpfungskonstante“

$$\gamma = \gamma_0 (1 - \delta_1) - \delta_0 \gamma_1 + \delta_1 f. \quad (19)$$

Soll die nullte Näherung, $\gamma = \gamma_0$, annähernd richtige Resultate ergeben, so muss vor allem

$$\left| \delta_1 + \frac{\delta_0 \gamma_1}{\gamma_0} \right| \ll 1 \quad (20)$$

sein. Diese Bedingung tritt an Stelle von (6). Da aber die Ausdrücke δ_1, γ_1 ebenso wie δ_0, γ_0 bei der üblichen Behandlungsweise der in Frage kommenden Probleme eine unbestimmte Grösse, nämlich das reziproke Normalisierungsvolumen G , enthalten, welches beliebig gross gewählt werden kann, so lässt sich ohne zusätzliche Annahmen nichts über eine etwa durch (20) bedingte Einschränkung des Gültigkeitsbereichs aussagen (s. aber Anhang 2).

Aus (19) allein lässt sich auch betreffs der durch Einführung des Einschaltvorgangs bedingten Einschränkung keine konkrete, quantitative Folgerung herleiten. Jedenfalls muss

$$|\delta_1 \dot{F}| \ll \gamma_0 F \quad (21)$$

sein, falls das Verfahren rasch konvergieren und die Beschränkung auf die nullte Näherung berechtigt sein soll. δ_1 und γ_0 mögen hier und fortan die konstanten, nach Einschalten der Störung erreichten Werte bezeichnen. Für die maximalen Werte von F ist diese Bedingung bei glattem Verlauf der Einschaltfunktion nach dem Mittelwertsatz gleichbedeutend mit

$$|\delta_1|/\gamma_0 \ll T. \quad (21')$$

Für kleine Werte von F , also während des ersten Einsetzens der Störung, ist allerdings der spezielle Verlauf von F entscheidend. Es ist jedenfalls möglich F so zu wählen, dass mit (21') auch (21) immer erfüllt ist, z. B. $F = 1/(1 + e^{-t/T})$. Für dieses F ist immer

$$\dot{F} = \frac{F}{T(e^{t/T} + 1)} < \frac{F}{T}.$$

Die provisorischen Bedingungen (5) sind also durch (21') zu ersetzen, was, wie weiter unten gezeigt wird, eine beträchtliche Verschärfung zur Folge hat.

Quantitative Folgerungen aus (21') werden erst durch die zusätzliche, eingangs besprochene Voraussetzung ermöglicht, dass das Stattfinden des Prozesses auf ein bestimmtes Zeitintervall beschränkt werden darf. Mit (21') ist dann (1) zu ersetzen durch

$$\frac{|\delta_1|}{\gamma_0} \ll T \ll \frac{1}{\gamma_e}. \quad (1')$$

Diese Bedingung kann offensichtlich nur erfüllt sein, wenn vor allem

$$\gamma_e \frac{|\delta_1|}{\gamma_0} \ll 1 \quad (22)$$

ist. Da δ_1/γ_0 im Rahmen der üblichen Theorie berechnet und γ_e im allgemeinen experimentell bestimmt werden kann, haben wir somit eine bei den gemachten Voraussetzungen völlig bestimmte Bedingung für die Anwendbarkeit der in I. abgeleiteten Formeln erhalten.

Dass (22) erfüllt sein muss, wird auch durch die Berechnung der mittleren Übergangswahrscheinlichkeit auf Grund von (19) nahegelegt. Zur Zeit t nach Einschalten der Störung ist nach (19)

$$\overline{\gamma(t)} = \frac{1}{t} \int_0^t (\gamma_0 F + \delta_1 \dot{F}) dt.$$

Ist, wie oben (s. 14) angenommen wurde, ausser der durch die Einschaltfunktion F vom vorgeschlagenen Typus (I. 12) zum Ausdruck gebrachten keine andere Zeitabhängigkeit der Matrixelemente zu berücksichtigen, so ergibt sich für $T \ll t < 1/\gamma_e$, also während des Einwirkens der Störung,

$$\overline{\gamma(t)} \cong \gamma_0 + \frac{\delta_1}{t}$$

bis auf Glieder von der Grössenordnung $\gamma_0 T/t$. Unmittelbar vor Aussetzen der Störung wird

$$\overline{\gamma(1/\gamma_e)} \cong \gamma_0 + \delta_1 \gamma_e, \quad (23)$$

unmittelbar nach ihrem Aussetzen jedoch wieder $\overline{\gamma} \cong \gamma_0$, da die Integration über eine der Einschaltfunktion analoge Ausschaltfunktion offensichtlich $-\delta_1 \gamma_e$ liefert. Zur Interpretation dieses Resultats liesse sich vielleicht die mit dem Einschaltvorgang zusammenhängende Übergangswahrscheinlichkeit $2\delta_1 \gamma_e$ als Andeutung der Möglichkeit irgendeines bisher nicht berücksichtigten Begleitprozesses auffassen, etwa der Emission weiterer kleiner Quanten neben dem eigentlichen Streuquant. Dem normalen Prozess wäre dann nur die Übergangswahrscheinlichkeit $2(\gamma_0 - \delta_1 \gamma_e)$ zuzuordnen. Wie dem auch sei, die angegebene Überlegung bestätigt jedenfalls unsere Folgerung, dass die übliche Methode nur solange (22) erfüllt ist verlässliche Resultate liefern dürfte.

III. Anwendung auf COMPTONstreuung

Wir wollen nun untersuchen, wann (22) für COMPTONstreuung erfüllt ist. Den Ausdruck (I.34) können wir hierbei wegen $\gamma = 2\pi c/G \cdot d\Phi/d\Omega$ der Formel für den differentiellen Wirkungsquerschnitt (I.45 mit 44) entnehmen* und zwar erhalten wir

$$\gamma_0 = \frac{\pi r_0 c^2}{G v v' (1 + \kappa^2)} \frac{\alpha v'^2}{2 v_0 v^2} \left[(v - v')^2 + 4 v v' (\vec{s} \cdot \vec{s}')^2 \right], \quad (24)$$

wo v und v' die Frequenzen des einfallenden und gestreuten Quants, \vec{s} und \vec{s}' deren Polarisationsrichtungen und v_0 die de BROGLIESche Ruhfrequenz des Elektrons, mc^2/\hbar , bedeuten. Wir haben also nur den Ausdruck δ_1 neu zu berechnen, der durch den Realteil von (18'),

$$\delta_1 = H_{01}^0 - \frac{1}{1 + \kappa^2} \left[\pi \rho (H_0^\lambda H_{\lambda 1}^0 + H_{01}^\lambda H_\lambda^0) \kappa + \gamma_0 \kappa_1 (1 - \kappa^2) \right], \quad (25)$$

gegeben ist. Die Berechnung der Summen H_{01}^0 etc. ist dem Anhang I. zu entnehmen. Exakt gilt (s. 49)

$$H_{01}^0 = \frac{1}{v_0} H_0^0 = \frac{\pi r_0 c^2}{G v_0} \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v'} \right). \quad (26)$$

Aus (50) und (51) ist ferner zu ersehen, dass bis auf Glieder der relativen Größenordnung v_0/v'

$$H_{\lambda 1}^0 \approx H_\lambda^0/v_0, \quad \kappa_1 \approx \kappa/v_0 \quad (27)$$

ist. Einsetzen von (26), (27) und (I.34) in (25) ergibt also

$$\delta_1 = \frac{\pi r_0 c^2}{G v_0} \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v'} \right) - U, \quad (28)$$

mit

$$U = \gamma_0 \frac{\kappa(3 + \kappa^2)}{1 + \kappa^2} \left(1 + V \left(\frac{v_0}{v'} \right) \right), \quad (29)$$

wobei $V (v_0/v')$ einen Ausdruck von der Größenordnung v_0/v' bezeichnet. Mit (24) und (29) wird

$$\frac{\delta_1}{\gamma_0} = \frac{2v^2(v + v')(1 + \kappa^2)}{\alpha v'^2 [(v - v')^2 + 4vv'(\vec{s} \cdot \vec{s}')^2]} - \frac{\kappa(3 + \kappa^2)}{v_0(1 + \kappa^2)} \left[1 + V \left(\frac{v_0}{v'} \right) \right]. \quad (30)$$

* Diese lautet einfacher

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{r_0^2 v' (v - v')^2 + 4vv'(\vec{s} \cdot \vec{s}')^2}{2v^3 (1 + \kappa^2)}.$$

Bei Benutzung von (1.44) für κ überzeugt man sich leicht, dass sich eine genaue Kenntnis von V erübrigt. Für diejenigen v' , für welche $U \sim \delta_1$ ist, wird nämlich $V \ll 1$, während für kleine v' , wo $V \sim 1$ wird, wiederum $U \ll \delta_1$ ist. V kann also fortgelassen werden. Der dabei begangene Fehler ist höchstens von der Grössenordnung $1/137$.

Soll (22) erfüllt sein, so darf (30) einen gewissen Maximalwert nicht überschreiten, der nur von den den Anfangszustand darstellenden Grössen, also nur von v , aber nicht von v' , abhängen kann. Daher ist aus (30) zunächst zu ersehen, dass die Erfüllung von (22) vor allem für kleinste v' zweifelhaft wird. Dies sind aber gerade diejenigen v' , deren Beitrag zum Gesamtquerschnitt für $v \gg v_0$ ausschlaggebend wird. Ausserdem ist auch im Winkelbereich, wo v' gross ist, die Erfüllung von (22) zweifelhaft für relativ kleine Werte von γ_0 , nämlich für v' nahezu gleich v und \vec{s}' nahezu normal auf \vec{s} und ferner für grosse κ . Da aber der Beitrag dieser Fälle zum Gesamtquerschnitt vernachlässigbar ist, soll von ihrer Diskussion abgesehen werden.

Am kleinsten wird der Ausdruck (30) für kleine Streuwinkel. Für $\vartheta = 0$, also $v' = v$ und ausserdem $\vec{s}' = \vec{s}$, wird (s. I.46) $\kappa = \alpha v/v_0$ und

$$\frac{\delta_1}{\gamma_0} = \frac{1}{\alpha v} \frac{1 - \alpha^2 v^2/v_0^2}{1 + \alpha^2 v^2/v_0^2}. \quad (31)$$

Für $v = 137 v_0$ wird also in diesem Fall $\delta_1 = 0$, für $v > 137 v_0$ sogar negativ, verschwindet aber wieder und wird dann positiv für $\vartheta \sim 137 v_0^2/v^2$.

Für diese spezielle Streurichtung ist also (22) immer erfüllt.

Für $v' \ll v$ vereinfacht sich (30), $v \gg v_0$ vorausgesetzt, zu

$$\frac{\delta_1}{\gamma_0} = \frac{2v}{\alpha v^2}, \quad (32)$$

woraus für $v'_{min} \approx v_0/2$

$$\frac{\delta_1}{\gamma_0} = \frac{8v}{\alpha v_0^2} \quad (33)$$

folgt.

Im Sinne der eingangs erörterten Annahme betreffs der Dauer der Störung machen wir nun von der Tatsache Gebrauch, dass die derzeit experimentell bekannten Werte für Halbwertsbreiten von γ -Strahlen meistens kleiner als $\alpha^3 v$, etwa von der Grössenordnung

$$\gamma_e \sim \frac{1}{2} \alpha^3 v \quad (34)$$

sind. Mit (41) ergibt sich dann für das gesuchte Verhältnis

$$\gamma_0/\gamma_e \delta_1 \sim 137^2 \quad (35)$$

und mit (33)

$$\gamma_0/\gamma_e \delta_1 \sim 137^2 v_0^2/4v^2. \quad (36)$$

Abgesehen von dem Fall $v \cong v'$, \vec{s} nahezu normal auf \vec{s} , dürfte demnach (22) für kleine Streuwinkel immer erfüllt sein, für grosse Streuwinkel hingegen nur für

$$v \ll v_0 \cdot 137/2 = 78,5v_0. \quad (37)$$

Ein merkliches Abweichen von der normalen COMPTONstreuung ist demnach bei Verwendung von γ -Strahlung natürlich radioaktiver Substanzen, für welche $v \ll v_0$ ist, kaum zu erwarten, während es bei Verwendung der viel härteren γ -Strahlen künstlich radioaktiver Substanzen, bis zu $33v_0$, bereits einigermassen wahrscheinlich wird. Für die bereits in I. als Beispiel angeführte, durch Beschiessung von Lithium mit Protonen erzeugte γ -Strahlung von etwa 17 Mev , also $v = 33v_0$, beträgt die Halbwertsbreite ((I), S. 232) ungefähr 2 Volt . Also ist $\gamma_e = 0,3\alpha^3 v$ und wir erhalten für (35) und (36) die genaueren Werte 35000 und 7 . Die dem Einschaltvorgang möglicherweise zuzuschreibende Übergangswahrscheinlichkeit $2\delta_1\gamma_e$ in (23) würde also bereits etwa $1/7$ der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit betragen, wenn der maximale Energiebetrag an das Rückstosselektron übertragen wird, und könnte wohl zu beobachtbaren Abweichungen vom normalen Verhalten Anlass geben.

IV. Diskussion

Es dürfte von einigem Interesse sein die durch unsere Überlegung wahrscheinlich gemachte Grenze des Anwendungsbereichs der üblichen Störungsrechnung der von HEISENBERG (7) vermuteten Grenze für die Anwendbarkeit der Quantenmechanik überhaupt gegenüberzustellen. Allerdings lässt unsere Überlegung keine allgemeinen Schlüsse zu, aber gerade der COMPTONEffekt wurde auch von HEISENBERG speziell berücksichtigt, so dass ein direkter Vergleich möglich wird. Die relativistisch invariante Formulierung der Annahme, dass für Impulsänderungen von etwa $137 \cdot \hbar v/c$ die Quantenmechanik versagt, liefert für den COMPTONEffekt die Bedingung (s. (5), S. 264)

$$\frac{\hbar v}{c} \cdot \frac{\hbar v'}{c} (1 - \cos \vartheta) \ll \frac{\hbar^2}{r_0^2}.$$

Wird $\cos \vartheta$ durch v' ausgedrückt, so lautet diese einfacher

$$v - v' \ll 137^2 v_0. \quad (38)$$

Nach (22) ergibt sich hingegen mit (32) und (34) die Bedingung

$$v' \gg \alpha v. \quad (39)$$

Die Erfüllung beider Bedingungen ist für kleinste ν' , also grösste Impulsänderungen des Rückstosselektrons, am ehesten zweifelhaft. Dies ist aber auch die einzige Analogie. Für $\nu' \ll \nu$ kommt es in (39) vor allem auf den Wert von ν' an, in (38) hingegen nur in geringem Masse. Der bemerkenswerteste Unterschied ist aber, dass aus (38) für kleinste ν' die Bedingung $\nu \ll 137^2 \nu_0$, aus (39) hingegen (37), $\nu \ll \frac{1}{2} 137 \nu_0$, folgt. (39) bedeutet also eine 2.137 mal stärkere Einschränkung des Gültigkeitsbereichs als (38).

Dieses Resultat macht eine eingehendere theoretische Behandlung an Stelle der vorgeschlagenen, einigermaßen provisorischen, Überlegung wünschenswert. Jedenfalls dürften definitive Folgerungen betreffs der prinzipiellen Schwierigkeiten der Theorie an Hand des vorhandenen Beobachtungsmaterials kaum zulässig sein, solange nicht die mit dem wahrscheinlichen Versagen der Störungsrechnung für verhältnismässig niedrige Energien zusammenhängenden Schwierigkeiten geklärt sind. Ob diese prinzipieller oder mehr methodischer Natur sind, ist wohl vorderhand nicht zu entscheiden. Gewisse Argumente scheinen aber eher für das letztere zu sprechen.

Vor allem wird nämlich durch das Auftreten einer Übergangswahrscheinlichkeit $2\delta_{1\gamma_e}$ im Zusammenhang mit dem Einschaltvorgang die Notwendigkeit der Berücksichtigung weiterer Übergänge nahegelegt. Dann werden aber die üblichen Differentialgleichungen (I.3) für indirekte Prozesse erweiterungsbedürftig, bei deren Formulierung vorausgesetzt wurde, dass die Prozesse einfach sind. Man hätte etwa mit der Emission weiterer sehr kleiner Quanten zu rechnen, oder auch, da das Versagen gerade für Sekundärquanten kleinster Energien am wahrscheinlichsten wird, mit der Emission mehrerer kleiner Quanten an Stelle eines einzigen. Dies scheint auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges der bei grossen Impulsänderungen des Elektrons auftretenden Schwierigkeiten mit der sogenannten Ultrarot-Katastrophe hinzuweisen. Diese wird aber gewöhnlich nicht mit den prinzipiellen Schwierigkeiten der Theorie in Zusammenhang gebracht, sondern lässt sich, wie BLOCH und NORDSIECK (2) für Bremsstrahlung gezeigt haben, durch entsprechende Modifikation der Rechenmethode vermeiden. Vielleicht liesse sich in Anlehnung an die Behandlungsweise dieser Autoren auch in der Klarstellung der besprochenen Schwierigkeiten ein Fortschritt erzielen.

Ferner ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass auch die Ableitung der Ausgangsgleichungen (I.1) selbst revisionsbedürftig wird; bei dieser wurde nämlich vorausgesetzt, dass dem Anfangs- und Endzustand des Systems ein nicht explizit zeitabhängiger Hamiltonian zugeordnet werden kann. Es ist jedoch denkbar, dass ein derartiges Verfahren nur in gewisser Näherung mit der Einführung einer Einschaltfunktion verträglich ist. Vielleicht wäre gleich eingangs der Struktur des einfallenden Quants, vor allem seiner Kohärenzlänge c/γ_e , entsprechend Rechnung zu tragen. Der-

artige Überlegungen scheinen aber sehr wohl im Rahmen der Quantenmechanik durchführbar. Man hätte also zunächst nur die speziellen Annahmen der Quantentheorie der Strahlung, nicht aber die Grundannahmen der Quantenmechanik, entsprechend zu modifizieren.

Eine ähnliche Vermutung wurde bereits von CRANE (3) ausgesprochen, der zusammen mit GAERTTNER (5) feststellte, dass die Zahl der beobachteten Rückstosselektronen maximaler Energien für $\nu = 33\nu_0$ kleiner zu sein scheint als nach der KLEIN-NISHINA Formel zu erwarten ist und dies mit der Halbwertsbreite der benutzten γ -Strahlung in Zusammenhang zu bringen versuchte. Zusätzliche Übergangsprozesse im Sinn unserer Überlegungen dürften tatsächlich eine Verkleinerung der Zahl der Rückstosselektronen höchster Energien zur Folge haben und entsprächen daher qualitativ GAERTTNER und CRANE's Beobachtungen.

Zusammenfassend sei noch darauf hingewiesen, dass nach unseren Resultaten ein Versagen der bekannten Formeln gerade für diejenigen Streurichtungen am wahrscheinlichsten wird, für welche die exaktere Formel (I. 45) praktisch dasselbe Resultat liefert wie die KLEIN-NISHINA Formel. Die dort durchgeführte Berücksichtigung der Rückwirkung aufeinander folgender Zustände lieferte vor allem für mittlere ν' eine gerade für die härtesten bekannten γ -Strahlen beträchtliche Korrektur. Die Anwendbarkeit der K.-N. Formel wird dann also sowohl für mittlere als auch für kleinere ν' zweifelhaft, so dass wohl mit deren Versagen für fast alle Streurichtungen zu rechnen ist. Ein derartiges Versagen wurde bisher erst im Bereich viel höherer Energien erwartet.

Anhang 1. Berechnung der $H_{\beta n}^{\alpha}$

Die Berechnung der Summen (16) $H_{\beta 1}^{\alpha}$ verläuft ähnlich wie die der bisher allein benötigten Summen H_{λ}^0 . Wir wollen gleich allgemeiner Summen mit zusätzlichem ν_0^n im Nenner berechnen, entsprechend (16) durch $H_{\beta n}^{\alpha}$ zu bezeichnen, die bei Ableitung von Formeln in höherer Näherung auftreten würden. Man hat also, bei Benutzung der bekannten Formeln für die Matrixelemente A (vgl. I. 40), Summen vom Typus

$$H_{0n}^0 = \frac{1}{G} 2\pi e^2 c^2 \sum_{l=1}^n \left\{ \frac{1}{\nu} \left[\mathbf{u}_0^* \overset{\rightarrow}{\alpha} \cdot \mathbf{s} \mathbf{u}_l(\vec{\nu}) \right] a_{ln} + \frac{1}{\nu'} \left[\mathbf{u}_0^* \overset{\rightarrow}{\alpha} \cdot \mathbf{s}' \mathbf{u}_l(-\vec{\nu}') \right] b_{ln} \right\}, \quad (40)$$

mit

$$a_{ln} = \frac{\mathbf{u}_l^*(\vec{\nu}) \overset{\rightarrow}{\alpha} \cdot \mathbf{s} \mathbf{u}_0}{[\nu_0 - \varepsilon(\nu) + \nu]^{n+1}}, \quad b_{ln} = \frac{\mathbf{u}_l^*(-\vec{\nu}') \overset{\rightarrow}{\alpha} \cdot \mathbf{s}' \mathbf{u}_0}{[\nu_0 - \varepsilon(-\nu') - \nu']^{n+1}},$$

zu berechnen. Die benutzte Bezeichnungsweise entspricht I., mit dem

Unterschied, dass hier durchwegs statt der Energien von Quanten und Elektronen die diesen zuzuordnenden Frequenzen E/\hbar verwendet wurden (vgl. auch 25).

Aus der Orthogonalität der u_l folgt

$$\sum_{l=1}^4 a_{ln} [\nu_0 - \varepsilon(\nu) + \nu]^{n+1} u_l(\vec{\nu}) = \vec{\alpha} \cdot \vec{s} u_0$$

und aus der Tatsache, dass die u_l Lösungen der DIRACschen Gleichung sind, ferner

$$(\nu_0 + \nu + \vec{\alpha} \cdot \vec{\nu} + \rho_3 \nu_0)^{n+1} \sum_{l=1}^4 a_{ln} u_l(\vec{\nu}) = \vec{\alpha} \cdot \vec{s} u_0.$$

Multiplikation dieser Gleichung von links mit $(\nu_0 + \nu - \vec{\alpha} \cdot \vec{\nu} - \rho_3 \nu_0)^{n+1}$ liefert

$$(2\nu_0 \nu)^{n+1} \sum_{l=1}^4 a_{ln} u_l(\vec{\nu}) = (\nu_0 - \rho_3 \nu_0 + \nu - \vec{\alpha} \cdot \vec{\nu})^{n+1} \vec{\alpha} \cdot \vec{s} u_0. \quad (41)$$

Zur möglichst einfachen Darstellung der rechten Seite machen wir Gebrauch von den Beziehungen

$$\frac{1}{\nu} (\nu_0 - \rho_3 \nu_0 + \nu - \vec{\alpha} \cdot \vec{\nu}) \vec{\alpha} \cdot \vec{s} u_0 = (\vec{\alpha} \cdot \vec{s} - i\sigma \cdot \vec{n} \times \vec{s}) u_0 \quad (42)$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\nu} (\nu_0 - \rho_3 \nu_0 + \nu - \vec{\alpha} \cdot \vec{\nu}) (a\vec{\alpha} \cdot \vec{s} - b i\sigma \cdot \vec{n} \times \vec{s}) u_0 = \\ & = \left[\frac{a+b}{2} \vec{\alpha} \cdot \vec{s} - \left(\frac{a+b}{2} - 2\gamma b \right) i\sigma \cdot \vec{n} \times \vec{s} \right] u_0, \end{aligned} \quad (43)$$

mit $\vec{n} = \vec{\nu}/\nu$ und $\gamma_1 = \nu_0/2\nu$, die sich aus den Vertauschungsrelationen für die DIRACschen Matrizen ergeben. Aus diesen ist zu ersehen, dass die vorzunehmenden Multiplikationen immer nur Glieder mit $\vec{\alpha} \cdot \vec{s}$ und $i\sigma \cdot \vec{n} \times \vec{s}$ liefern. Also lässt sich die rechte Seite von (41) in der Form

$$(\nu_0 - \rho_3 \nu_0 + \nu - \vec{\alpha} \cdot \vec{\nu})^{n+1} \vec{\alpha} \cdot \vec{s} u_0 = \nu (2\nu)^n (a_n - b_n i\sigma \cdot \vec{n} \times \vec{s}) u_0 \quad (44)$$

darstellen, wobei a_n und b_n aus den (43) zu entnehmenden Rekursionsformeln

$$a_n = \frac{a_{n-1} + b_{n-1}}{2}, \quad b_n = \frac{a_{n-1} + b_{n-1}}{2} + 2\gamma b_n, \quad (45)$$

mit den durch (42) festgelegten Anfangswerten $a_0 = 1$, $b_0 = 1$, zu bestimmen.

men sind. Für die a_n und b_n selbst ergeben sich aus diesen die gleichen Rekursionsformeln

$$a_n = (1 + 2\eta)a_{n-1} - \eta a_{n-2}, \quad b_n = (1 + 2\eta)b_{n-1} - \eta b_{n-2} \quad (45')$$

mit den Anfangswerten $a_0 = 1$, $a_1 = 1$ bzw. $b_0 = 1$, $b_1 = 1 + \eta$. Die a_n und b_n sind also Polynome $(n-1)$ -ter bzw. n -ter Ordnung in η und zwar erhält man z. B. für b_n die Darstellung

$$b_n = \sum_{m=0}^k \binom{n-m}{m} (1+2\eta)^{n-2m} (-\eta)^m,$$

mit $k = n/2$ für gerade und $k = (n+1)/2$ für ungerade n . Ist $n\eta \ll 1$, so ist es vorteilhaft nach Potenzen von η zu entwickeln, also

$$a_n = \sum_{m=0}^n \alpha_m^n \eta^m$$

anzusetzen. Mit Hilfe der aus der Rekursionsformel für die α_m^n

$$\alpha_m^n = \alpha_m^{n-1} + 2\alpha_{m-1}^{n-1} - \alpha_{m-2}^{n-1}$$

folgenden Beziehung

$$\alpha_m^n = \alpha_m^{n-1} + \alpha_{m-1}^{n-1} + \alpha_{m-2}^{n-1} + \dots + \alpha_0^{n-1}$$

kann man die α_m^n leicht gewinnen und erhält

$$a_n = 1 + (n-1)\eta + \frac{1}{2}(n-2)(n+1)\eta^2 + \frac{1}{3!}(n-3)(n-1)(n+4)\eta^3 + \dots \quad (46)$$

Ebenso verläuft die Rechnung für den ν' enthaltenden Teil von (40), mit dem Unterschied, dass dann $\eta' = -\frac{\nu_0}{2\nu'}$ zu setzen ist. Machen wir noch Gebrauch von den Formeln $u_0(\alpha \cdot \mathbf{s})^2 u_0 = 1$ und $u_0 \overrightarrow{\alpha}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) \times \overrightarrow{\mathbf{s}} u_0 = 0$, so erhalten wir

$$H_{0n}^0 = \frac{\pi r_0 c^2}{G \nu_0^n} \left(\frac{\alpha_n}{\nu} + \frac{\alpha'_n}{\nu'} \right). \quad (47)$$

Vor allem ist zu bemerken, dass für $n\eta \ll 1$, also für so grosse Energien der beteiligten Quanten, dass

$$2\nu \gg n\nu_0, \quad 2\nu' \gg n\nu_0 \quad (48)$$

ist, bis auf Glieder höherer Ordnung in $n\eta$ die Summen $H_{0n}^0 \cong H_0^0/\nu_0^n$ werden. Exakt gilt übrigens, wegen $\alpha_0 = \alpha_1 = 1$,

$$H_0^0 = \nu_0 H_{01}^0 = \frac{\pi r_0 c^2}{G} \left(\frac{1}{\nu} + \frac{1}{\nu'} \right). \quad (49)$$

Nach einiger Rechnung ergibt sich in ähnlicher Weise

$$x_1 v_0 = \frac{\alpha v'^2}{v_0^2 v^2} \left\{ (v + v') \left[\frac{v_0}{2} + v - v' - \frac{v_0(v - v')\varepsilon}{vv'} \right] + (\vec{v}' \cdot \vec{s})^2 \left(1 - \frac{v_0}{v'} \right) - (\vec{v} \cdot \vec{s})^2 \left(1 + \frac{v_0}{v} \right) \right\}, \quad (50)$$

mit $\varepsilon = v_0 + v - v'$ und ferner

$$v_0 H_{01}^\lambda = \frac{\pi r_0 c^2}{G \sqrt{vv'}} u_\lambda^* (\vec{v} - \vec{v}') \omega u_0, \quad (51)$$

mit

$$\omega = 2 \vec{s} \cdot \vec{s}' - i p_1 \left[\vec{s}' \cdot (\vec{n} \times \vec{s}) \left(1 + \frac{v_0}{v} \right) + \vec{s} \cdot (\vec{n}' \times \vec{s}') \left(1 - \frac{v_0}{v'} \right) \right] + \alpha \cdot \left[\vec{s}' \times (\vec{n} \times \vec{s}) \left(1 + \frac{v_0}{v} \right) + \vec{s} \times (\vec{n}' \times \vec{s}') \left(1 - \frac{v_0}{v'} \right) \right]. \quad (51')$$

Diese Ausdrücke unterscheiden sich von x und H_λ^0 nur durch die, falls (48) für $n = 1$ erfüllt ist, kleinen, in (50) und (51') durch Überstreichen angedeuteten Glieder.

Anhang 2. Zu Bedingung (20)

Es sei noch auf eine Möglichkeit verwiesen die Erfüllung der Bedingung (20) wenigstens plausibel zu machen. Betrachten wir nämlich den Spezialfall, dass Streu- und Polarisationsrichtung der Primär- und Sekundärquants zusammenfallen, so ist zu erwarten, dass klassische Theorie und Quantenmechanik identische Resultate liefern. Der wesentlich quantenhafte Zug beim COMPTONEffekt, die Impulsübertragung an das Elektron, fällt dann weg. In (I. 46, 47) fanden wir allerdings, dass aus (I. 25) der differentielle Wirkungsquerschnitt $r_0^2/1 + r_0^2/\lambda^2$ folgt, während die klassische THOMSONsche Streuformel ebenso wie die KLEIN-NISHINA Formel den Wert r_0^2 liefert. Inzwischen zeigte aber DIRAC (4), dass eine eingehendere klassische Behandlung des Problems gleichfalls den zusätzlichen Nenner $1 + r_0^2/\lambda^2$ liefert (r_0 klassischer Elektronenradius), so dass also klassische Theorie und Quantenmechanik wiederum das gleiche Resultat ergeben. Da nun bei klassischer Streuung an einem ruhenden, freien Elektron die Linienbreite im wesentlichen unverändert bleibt, ist es naheliegend im betrachteten Fall im Sinne unserer bisherigen Überlegungen in dem betrachteten Fall $\gamma = \gamma_e$ anzunehmen. Mit dem Wert für γ für ein bestimmte Streurichtung ist aber x_0 (10) bzw. x (18) bereits bestimmt und zwar wird, falls die Größenordnung von γ_e durch (34) gegeben ist

$$x_0 \sim \frac{\alpha v_0}{4v'} \left\{ (v + v') - i \frac{\alpha v'^2}{2v_0 v^2} \left[(v - v') + 4vv' (\vec{s} \cdot \vec{s}')^2 \right] \right\} / (1 + i\kappa).$$

Für den betrachteten Spezialfall erhalten wir also

$$x_0 \sim \frac{\alpha^2}{2} \left(\nu_0 - i \frac{\alpha \nu}{1 + i \alpha \nu / \nu_0} \right)$$

und für maximale Energie des Rückstoslektrons mit $\nu' \cong \nu_0/2$

$$x_0 \sim \frac{\alpha^2}{2} \left(\nu - i \frac{\alpha \nu_0}{4} \right)$$

In dem uns interessierenden Energiebereich wird nun ähnlich wie oben (28ff.) $\nu_0 \delta_1 \sim \delta_0$ und $\nu_0 \gamma_1 \sim 2 \gamma_0$. Mit den der obigen Formel für x_0 zu entnehmenden Werten für δ_0 erhalten wir also für grösste und kleinste Energien des Streuquants für die linke Seite von (20) die Grössenordnung $3\alpha^2$ bzw. $3\alpha^2 \nu / \nu_0$. Mit den gemachten Voraussetzungen wäre also (20) als sehr gut erfüllt anzusehen und nur (22) würde eine tatsächliche Einschränkung des Anwendungsbereichs der nullten Näherung bedingen.

Herrn Professor C. BIAŁOBRZESKI danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit herzlichst.

Streszczenie

W części pierwszej niniejszej pracy pokazano, że wprowadzenie do perturbacji funkcji włączenia umożliwia zastąpienie przybliżonego wzoru KLEINA-NISHINY na prawdopodobieństwo rozpraszania COMPTONOWSKIEGO wzorem dokładniejszym. Celem sformułowania warunków koniecznych stosowalności tej metody rozwiązano obecnie równania różniczkowe zagadnienia w wyższym przybliżeniu.

Z warunków otrzymanych w ten sposób nie można jednak ocenić bez dodatkowych założeń granic stosowalności metody. Założenia takie nasuwa fakt, że poszczególne kwanty ulegają rozproszeniu na poszczególnych elektronach. Wydaje się wobec tego rzeczą naturalną założenie, że czas trwania poszczególnych procesów nie jest zupełnie nieokreślony, lecz że jest on raczej rzędu znanej na ogół skądinąd nieokreśloności chwili emisji padającego kwantu. Otrzymuje się w ten sposób zupełnie określony warunek konieczny stosowalności metody.

Spełnienie warunku tego zaczyna być wątpliwe już gdy chodzi o rozpraszanie najtwardszych kwantów γ , powstających przy sztucznym pobudzeniu jąder atomowych, w przypadku, gdy elektron odskokowy pobiera dużą część energii kwantu padającego. Dotychczas przypuszczano, że stosowalność wzoru KLEINA-NISHINY, który w krytycznym przypadku maksymalnych zmian pędu elektronu daje niemal te same przekroje czynne, co i dokładniejszy wzór, wyprowadzony w pierwszej części niniejszej pracy, staje się wątpliwa dopiero dla znacznie większych energii kwantu padającego.

Literaturverzeichnis

1. BETHE, H. A.: *Reviews of Modern Physics* **9**, 69 (1937).
2. BLOCH, F. and NORDSIECK, A.: *Phys. Rev.* **52**, 54 (1937).
3. CRANE, H. R.: *Phys. Rev.* **51**, 50 (1937).
4. DIRAC, P. A. M.: *Proc. Roy. Soc. (A)* **167**, 148 (1938).
5. GAERTTNER, E. R. and CRANE, H. R.: *Phys. Rev.* **52**, 582 (1937).
6. GÓRA, E.: *Acta Phys. Pol.* **7**, 159 (1938).
7. HEISENBERG, W.: *ZS. für Phys.* **110**, 251 (1938).

ACTA PHYSICA POLONICA

VOLUMEN VII

W I L N O 1 9 3 9

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

VOLUMEN VII

CONTENTS — TABLE DES MATIÈRES — INHALT — SPIS RZECZY

Fasciculus I

	STR.
S. ZAMENHOF: New method of sensitive temperature and pressure measurement	1
F. J. WIŚNIEWSKI: Structure des noyaux atomiques	5
M. WOLFFKE: Über das Gegenwirkungsgesetz in der Elektrodynamik stationärer Stromkreise	10
A. JABLOŃSKI: Ist die Grundpolarisation temperaturabhängig?	15
T. ZAMLYŃSKI: Über den Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des Cadmiumdampfes	24
J. NIKLIBORC: Über den Mechanismus der Wasserstoffdurchdringung durch Quecksilber	34
S. MROZOWSKI: Über die Polarisation der Bandenfluoreszenz einiger Metalldämpfe	45
H. JAROSZYŃSKA und M. SZULC: Über das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids (MgD^+)	49
S. SZCZENIEWSKI and St. ZIEMECKI: Residual currents and deep water measurements of cosmic rays	59
S. KALANDYK: Thermionische Emission von Platin im Wasserstoff und Sauerstoff	68
M. WOLFFKE: Weitere Versuche über die Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes	81
E. HAUPTMAN: Untersuchungen der Absorption des CS_2 -Dampfes im SCHUMANNgebiet	86
F. J. WIŚNIEWSKI: Errata à l'„Essai d'une théorie du noyau“	95

Fasciculus II

J. PATKOWSKI and S. SZCZENIEWSKI: Wenceslaus DZIEWULSKI	97
J. PATKOWSKI i S. SZCZENIEWSKI: Ś. p. Wacław DZIEWULSKI	103
E. L. LEDKREB: Zur Berechnung von Kernabständen, Trennungsenergien und Atomrefraktion	110
S. ZAMENHOF: A new method for the production of extremely low temperatures	125
W. ŚCISŁOWSKI: Über die elektrischen Ströme und Gegenspannungen in mit RÖNTGEN-Strahlen bestrahltem Paraffin	127
E. GÓRA: Zur Theorie des COMPTONEffekts I	159
T. SKALINSKI: Über den Einfluss von Fremdgaszusatz auf die Absorption der Hg-Linie 4078 \AA durch Selendampf	177
I. PNIEWSKI: Über die Intensitätsverteilung in den Flügeln der RAYLEIGHlinie in dem an CS_2 , $CHCl_3$, und CCl_4 gestreuten Lichte	186
A. JABLOŃSKI: Über die wellenmechanische Behandlung der Linienverbreiterung II	196

Fasciculus III

	str.
J. WIŚNIEWSKI: La structure des noyaux	207
W. ŚCISŁOWSKI: Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Ströme im Paraffin	214
B. RADZIŃSKI: Die Bindungsenergie des Kerns N^{16}	231
J. CICHOCKI et A. SOLTAN: Corps radioactifs produits dans le soufre et le phosphore par des neutrons rapides	240
J. WIŚNIEWSKI: Les états excités des noyaux	245
S. GAWROŃSKI: Über die Radioaktivität von Gläsern, Porzellan und Glimmer	253
J. MAZUR: Remarks to Dr Stefan ZAMENHOF's paper: New Method of sensitive Temperature and Pressure Measurements	272
S. ZAMENHOF: Reply to the remarks of Dr J. MAZUR to my publication: New Method of sensitive Temperature and Pressure Measurements	273
L. NATANSON: Sur le spectre de Pb_2	275
M. KOWALEWSKA: Mesures d'intensité de quelques raies ramaniennes	279

Fasciculus IV

J. MAZUR: Physical properties of nitrobenzene I	285
„ „ Über die spezifische Wärme des Nitrobenzols	290
J. ROLIŃSKI et Z. GAJEWSKI: Réalisation de l'échelle internationale de température entre 0 et 660 C	305
J. WIŚNIEWSKI: Essai d'une théorie du proton	310
J. MAZUR: Über die spezifische Wärme des Athyläthers	318
W. MAJEWSKI: Contribution à la technique des mesures de l'émission secondaire d'électrons	327
W. MAJEWSKI: Sur l'excitation d'oscillations à l'aide d'un dynatron dans un circuit à constantes électriques uniformément réparties	340
S. WROŃSKI: Über den Einfluss der Temperatur auf die Intensität der von verschiedenen Ebenen des Zinkkristalls reflektierten RÖNTGEN-Strahlen	357
D. POŚWIAT: Über den RAMANEffekt im Fluoren	367
E. GÓRA: Zur Theorie des COMPTONEffekts II	374

AUTHOR INDEX—TABLE DES AUTEURS—AUTORENREGISTER—
SKOROWIDZ AUTORÓW

	Page
CICHOCKI, J. et SOLTAN, A.: Corps radioactifs produits dans le soufre et le phosphore par des neutrons rapides	240
GAJEWSKI, Z., cf.: ROLIŃSKI, J. et GAJEWSKI, Z.	
GAWROŃSKI, S.: Über die Radioaktivität von Gläsern, Porzellan und Glimmer	253
GÓRA, E.: Zur Theorie des COMPTONEffekts I	159
„ „ „ „ „ „ „ II	374
HAUPTMAN, E.: Untersuchungen der Absorption des CS_2 -Dampfes im SCHUMANNgebiet	86
JABŁOŃSKI, A.: Ist die Grundpolarisation temperaturabhängig?	15
„ „ Über die wellenmechanische Behandlung der Linienverbreiterung II	196
JAROSZYŃSKA, H. und SZULC, M.: Über das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids ($MgD+$)	49
KALANDYK, S.: Thermionische Emission von Platin im Wasserstoff und Sauerstoff	68
KOWALEWSKA, M.: Mesures d'intensité de quelques raies ramaniennes	279
LEDERER, E. L.: Zur Berechnung von Kernabständen, Trennungsenergien und Atomrefraktion	110
MAJEWSKI, W.: Contribution à la technique des mesures de l'émission secondaire d'électrons	327
MAJEWSKI, W.: Sur l'excitation d'oscillations à l'aide d'un dynatron dans un circuit à constantes électriques uniformément réparties	340
MAZUR, J.: Remarks to Dr Stefan ZAMENHOF's paper: New Method of sensitive Temperature and Pressure Measurements	272
MAZUR, J.: Physical properties of nitrobenzene I	285
„ „ Über die spezifische Wärme des Nitrobenzols	290
„ „ „ „ „ „ „ Äthyläthers	318
MROZOWSKI, S.: Über die Polarisation der Bandenfluoreszenz einiger Metalldämpfe	45
NATANSON, L.: Sur le spectre de Pb_2	275
NIKLIBORC, J.: Über den Mechanismus der Wasserstoffdurchdringung durch Quecksilber	34
PATKOWSKI, J. and SZCZENIOWSKI, S.: Wenceslaus DZIEWULSKI	97
PATKOWSKI, J. i SZCZENIOWSKI, S.: Wacław DZIEWULSKI	103
PNIEWSKI, J.: Über die Intensitätsverteilung in den Flügeln der RAYLEIGHlinie in dem an CS_2 , $CHCl_3$ und CCl_4 gestreuten Lichte	186
POŚWIAT, D.: Über den RAMANEffekt im Fluoren	367
RADZIŃSKI, B.: Die Bindungsenergie des Kerns N^{16}	231
ROLIŃSKI, J. et GAJEWSKI, Z.: Réalisation de l'échelle internationale de température entre 0 et 660 C	305
SKALIŃSKI, T.: Über den Einfluss von Fremdgaszusatz auf die Absorption der Hg -Linie 4078 \AA durch Selendampf	177

	Page
SOŁTAN, A., cf.: CICHOCKI, J. cf SOŁTAN, A.	
SZCZENIOWSKI, S. and ZIEMECKI, S.: Residual currents and deep water measurements of cosmic rays	59
SZCZENIOWSKI, S., cf.: PATKOWSKI, J. and SZCZENIOWSKI, S.	
SZULC, M., cf.: JAROSZYŃSKA, H. und SZULC, M.	
ŚCISŁOWSKI, W.: Über die Elektrischen Ströme und Gegenspannungen in mit RÖNTGEN-Strahlen bestrahltem Paraffin	127
ŚCISŁOWSKI, W.: Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Ströme im Paraffin	214
WIŚNIEWSKI, J. F.: Structure des noyaux atomiques	5
" " " Errata à l'„Essai d'une théorie du noyau”	95
" " " La structure des noyaux	207
" " " Les états excités des noyaux	245
" " " Essai d'une théorie du proton	310
WOLFKE, M.: Über das Gegenwirkungsgesetz in der Elektrodynamik stationärer Stromkreise	10
WOLFKE, M.: Weitere Versuche über die Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes	81
WRÓŃSKI, S.: Über den Einfluss der Temperatur auf die Intensität der von verschiedenen Ebenen des Zinkkristalls reflektierten RÖNTGEN-Strahlen	357
ZAMENHOF, S.: New method of sensitive temperature and pressure measurements	1
" " A new method for the production of extremely low temperatures	125
" " Reply to the remarks of Dr J. MAZUR to my publication: New Method of sensitive Temperature and Pressure Measurements	273
ZAMLYŃSKI, F.: Über den Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des Cadmiumdampfes	24
ZIEMECKI, S., cf.: SZCZENIOWSKI, S. and ZIEMECKI, S.	



P 4 | 38 | 33

TREŚĆ—CONTENTS—SOMMAIRE—INHALT

J. MAZUR: Physical properties of nitrobenzene I.	285
" " Über die spezifische Wärme des Nitrobenzols	290
J. ROLIŃSKI et Z. GAJEWSKI: Réalisation de l'échelle internationale de température entre 0 et 660 C.	305
J. WIŚNIEWSKI: Essai d'une théorie du proton	310
J. MAZUR: Über die spezifische Wärme des Äthyläthers	318
W. MAJEWSKI: Contribution à la technique des mesures de l'émission secondaire d'électrons	327
W. MAJEWSKI: Sur l'excitation d'oscillations à l'aide d'un dynatron dans un circuit à constantes électriques uniformément réparties	340
S. WRONSKI: Über den Einfluss der Temperatur auf die Intensität der von verschiedenen Ebenen des Zinkkristalls reflektierten RÖNTGEN-Strahlen	357
D. POŚWIAT: Über den RAMANEffekt im Fluoren	367
E. GÓRA: Zur Theorie des COMPTONEffekts II	374