# ACTA PHYSICA POLONICA



38 33

VOL. VII, FASC. 1

# WILNO 1938

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 cataloques, folders and sample copies.

# ACTA PHYSICA POLONICA



WILNO 1938

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. Czesław BIAŁOBRZESKI, Warszawa Wice-Przewodniczący-Vice President-Vice-président-Stellvertretender Vorsitzender Prof. Dr Stefan PIENKOWSKI, Warszawa Członkowie – Members – Membres – Mitglieder Sekretarz – Secretary – Secrétaire – Geschäftsführer Doc. Dr Stanisław MROZOWSKI, Warszawa Skarbník – Treasurer – Trésorier – Schatzmeister Doc. Dr Władysław KAPUŚCIŃSKI, Waszawa Prof. Dr Stanisław ZIEMECKI, 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 — Rédactear — Schriftleiter Szczepan Szczeniowski, Wilno Członkowie — Members — Members — Mitglieder Wacław DZIEWULSKI, Wilno Henryk NIEWODNICZAŃSKI, Poznań Józef PATKOWSKI, Wilno Wacław STASZEWSKI, Wilno

# New method of sensitive temperature and pressure measurement

Nowa metoda czułego pomiaru temperatur i prężności

By Dr Ing. Stefan ZAMENHOF in Warsaw

(Received February 4-th 1938)

A new method of sensitive temperature measurement was investigated. The method is based on inserting a thin resistance wire into the capillary tube of a mercury thermometer, so that the rising thread short-circuits the wire and reduces its resistance. The possibility of applying a similar method to pressure measurements is also mentioned.

Ι

The author has investigated a new method of sensitive temperature measurement based on inserting a thin resistance wire into a capillary tube of a mercury thermometer (fig. I in natural size and fig. 2 in a larger scale), so that the rising mercury thread short-circuits the wire and diminishes its resistance. The mercury on the one side and the wire on the other are included into the circuit of the electrical resistance measurement system. For example, if the capillary tube and mercury thermometer bulb are selected so that 5 mm of mercury thread correspond to  $1^{\circ}C$ , and that the length of resistance wire is 1 mm, its resistance being so great that the resistance of mercury thread can be neglected, then a change of temperature of 2.10<sup>-6</sup> ° C should theoretically lead to a change of resistance amounting to 1:10<sup>5</sup> of its prior value. It is known that such a change is still measurable by the compensation method or by means of a WHEAT-STONE bridge without the necessity of utilising currents which might unduly heat up the resistance tested. Under the same conditions the sensitivity of a platinum resistance thermometer would be only 2,5.10<sup>-3</sup> °C, i. e. its sensitivity would be more than thousand times smaller.

However, the realization of the new method encounters great difficulties. In the first place the important rôle of friction between the mercury and capillary tube walls (1)\* and between the mercury and resistance wire respectively must be mentioned. The accompanying phenomena are rather complicated. The force due to the friction must be overcome by the force due to the thermal expansion of the mercury. Even before the overcoming of the friction this heating must be considered not as an isochoric but as a polytropic process, because mercury meniscus changes its radius of curvature and therefore the volume of mercury also changes in spite of the immobility of the curves of contact of the mercury meniscus with the capillary tube walls and with the resistance wire. Moreover, there appear changes of surface tension of mercury (e. g. on account of impurities) phenomena of electrocapillarity etc. Friction phenomena would require the wire diameter to be chosen as small as possible and the capillary tube diameter as great as possible; it is known, however, that an increase of the tube diameter causes a decrease of the sensitivity of the thermometer in square relation.

The author has made a series of measurements with thermometers of this new type. The resistance was measured with WHEATSTONE bridge in order to be independent of voltage changes of the battery. As a zero instrument served a mirror galvanometer of the sensitivity  $3.10^{-9}$  Amp per division. The current flowing through the thermometer (resistance tested) was not greater than 1 mA, because only under this condition too great heating up of the thermometer can be avoided. Under these circumstances an ordinary platinum resistance thermometer had a sensitivity of  $0.04^{\circ}C$ . The temperature was checked by a mercury thermometer having a sensitivity of  $1/100^{\circ}C$ .



- c thermometer bulb;
- d platinum electrode;
- e WHEATSTONE bridge
- or compensation system.

The measurements were undertaken with models (fig. 1 and 2) having bulbs of different size (mean volume 1 cm<sup>3</sup>) and different shape, and with capillary tubes of diameter of 0,25 mm and 0,5 mm respectively. The air in capillary tubes was under atmospheric pressure. As resistance wire served nickel-chrome wires of a diameter of 0,02 mm resp. 0,05 mm or constantan wire of a diameter of 0,05 mm. Nickelchrome wires proved to be completely unsuitable, because during the measurements they showed a considerable increase of resistance irrespective of the mercury movements. As this increase was many times greater than the increase of resistance due

\* The author's measurements gave friction about 1,2 times lower.

to the (very small) increase of wire temperature on account of the current flow, and besides did not vary with the change of current direction in WHEATSTONE bridge (which excludes the possibility of thermocouple or electrolytical polarisation influence), is should be assumed that this increase of resistance is caused by formation of oxides on the line of mercury-wire contact. Constantan wire has not shown this phenomenon at all, but it showed so great a friction with regard to mercury\* that during the increase of temperature jerky changes of resistance took place every  $0,01-0,05^{0}C$  (in the capillary tube of diameter of 0,25 mm). The attained sensitivity was therefore  $1-5.10^{-20}C$  (*i. e.* not greater than in the ordinary resistance thermometer under similar circumstances), while in the case of continuous resistance changes the sensitivity under the same conditions should reach about  $5.10^{-40}C$ .

The author is of the opinion that the sensitivity of the last mentioned order of magnitude could be reached by the use of very thin wire of non-oxidizable resistance material (or by the use of nitrogen instead of air in capillary tubes). Moreover, the resistance-wire material must have small friction coefficient with regard to mercury and should not form amalgams.

Π

The new method can also be used to measurement of pressure. By inserting the resistance wire into the tube of an ordinary mercury manometer, the mercury movements of the order of magnitude of  $1/100 \text{ mm } Hg^{\pm\pm}$  had been measured. As in this case much larger tubes and much stronger currents (the heating up of the wire being not so noxious) can be used, the sensitivity limit is determined by the pressure necessary to overcome the friction between mercury and resistance wire.

Electric system being used, the reading of manometer from a distance and recording is possible.

### Streszczenie

Autor badał doświadczalnie swój nowy sposób czułego pomiaru temperatur, polegający na tym, że w rurce włoskowatej termometru rtęciowego umieszczony zostaje cienki drucik oporowy (fig. 1), tak że podnosząca się rtęć zwiera drucik i zmniejsza jego opór. Teoretyczna czułość pomiaru dochodzi do 2.10<sup>-6</sup> °C. Autor podaje wyniki swych pomiarów,

<sup>\*</sup> Probably owing principally to the formation of amalgam with copper in constantan.

<sup>\*\*</sup> With constantan wire 0,05 mm thick in a tube of diameter of 10 mm.

które nie są jeszcze zadowalające, oraz wytyczne dla osiągnięcia czułości znaczniejszych od osiąganych w tych samych warunkach platynowym termometrem oporowym.

Autor wspomina również pokrótce o zastosowaniu analogicznego sposobu do pomiaru ciśnień przez umieszczenie drucika oporowego w rurce dowolnego manometru rtęciowego.

#### References

1. WEST, G. D.: Proc. Roy Soc. (A) 86, 20 (1912).

# Structure des noyaux atomiques

Budowa jąder atomowych

Par Felix Joachim de WIŚNIEWSKI à Łazin (Pologne)

(Manuscrit reçu le 18. Février 1938)

On donne dans la présente note une esquisse de théorie du rayonnement  $\gamma$  qui n'est pas accompagné d'une transformation nucléaire, c'est à dire du rayonnement  $\gamma$  sans émission corpusculaire.

On applique cette théorie au seul cas connu d'un tel rayonnement, notamment au rayonnement de Li.

On obtient une concordance satisfaisante entre la théorie et l'expérience.

Dans ce travail on s'occupe des protons contenus dans les noyaux atomiques et, en particulier, de leur distribution parmi les places occupées par l'ensemble des particules lourdes constituant le noyau.

Chaque proton portant une charge électrique positive + e, à une distribution possible de ces charges parmi les constituants lourds correspond une valeur définie de l'énergie de nature électrique; celle-ci varie avec la distribution des charges, et à chaque distribution correspond un niveau d'énergie bien déterminé.

Une des distributions possibles est stable, c'est celle dont l'énergie est minimum, les autres distributions, dont les niveaux d'énergie sont plus élevés, sont instables.

Chacune d'elles peut se transformer en distribution d'énergie "minimum avec émission d'énergie rayonnante.

En se basant sur ces idées on peut construire une théorie des états excités des noyaux et de leur disparition avec émission d'énergie rayonnante ou bien avec perte d'un électron.

Dans ce dernier cas le numéro atomique du noyau change de ± 1.

Comme la structure du noyau formé de particules lourdes (abstraction faite des charges électriques) ne change pas par hypothèse, la théorie ne rend pas compte des émissions de ces particules. On fera les calculs en admettant que l'arrangement des particules lourdes n'est pas détruit par l'agent excitateur.

On admettra par hypothèse que l'excitation du noyau aura pour effet seulement le changement de place des charges électriques.

Pour trouver l'énergie correspondant à une distribution donnée il faut calculer l'énergie potentielle des charges électriques.

Les calculs seront effectués pour le noyau de Li7.

Si on désigne par  $R_{on}$  le rayon de l'orbite circulaire des particules lourdes et par +e la charge électrique d'un proton, on aura pour  $e^2: R_{on}$ l'expression:

$$\frac{e^2}{R_{on}} = \frac{e^2}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{n-1}}$$

car  $R_0 = \lambda_0 \sqrt{n-1}$ ; *n* est le nombre des particules lourdes (2, 3).

Si on exprime  $e^2$ :  $R_{on}$  en millions de volts, on aura:

$$\frac{e^2}{R_{on}} = 1,433 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0 \sqrt{n-1}} MV.$$

Dans le cas de l'isotope du lithium formé de 7 particules lourdes on trouve:

$$\frac{e^2}{R_{on}} = 0.585 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV.$$

Nous passerons maintenant au calcul de l'énergie potentielle électrique de chaque distribution possible des charges.

On commencera par la distribution d'énergie minimum.



I. Pour l'énergie potentielle  $V_0$  de la distribution des charges positives donnée dans la figure 1 on a l'expression:

$$V_0 = \frac{3}{2} \frac{e^2}{R_{07} \sin 60^0} = \sqrt{3} \frac{e^2}{R_{07}} = 1,012 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV,$$

où V est exprimé en millions de volts.

II. Pour l'énergie potentielle correspondant à la distribution des charges positives donnée dans la figure 2 on a:



FIG. 3a

III. Dans le cas de la distribution des charges positives entre les particules lourdes donnée dans les figures 3a et 3b on obtient pour l'énergie potentielle  $V_2$  l'expression:

$$V_2 = \frac{e^2}{R_{07}} \left\{ 2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\sin 60^0} \right\} = 1.51 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV.$$

IV. L'énergie potentielle  $V_3$  de la distribution des charges donnée dans la figure 4 est:



FIG. 4

FIG. 5

FIG. 3b

V. Enfin pour l'énergie  $V_4$  de la distribution des charges positives donnée dans la figure  $\varsigma$  on a:

$$V_4 = 3 \frac{e^2}{R_{07}} = 1,755 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV.$$

On obtient les expressions des énergies d'excitation correspondant aux diverses distributions des charges positives parmi les particules lourdes en retranchant de  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  l'énergie potentielle  $V_0$  correspondant à la distribution stable. On a ainsi:

1) 
$$V_1 - V_0 = 0,205 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV;$$
  
2)  $V_2 - V_0 = 0,498 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV;$   
3)  $V_8 - V_0 = 0,448 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV;$   
4)  $V_4 - V_0 = 0,743 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\lambda_0} MV.$ 

Parmi les états excités de  ${}_{3}Li$  qui revient à son état stable en émettant de l'énergie rayonnante on en connait deux dont les énergies d'excitation sont: 0,39 MV et 0,59 MV (1).

En remarquant que le rapport de ces deux énergies est presque égal au rapport de:  $(V_4 - V_0)$ :  $(V_2 - V_0)$ , car

$$\frac{0,59}{0,39} = 1,51; \quad \frac{V_4 - V_0}{V_2 - V_0} = 1,49,$$

on peut admettre que l'énergie  $V_4 - V_0 = 0.59$  MV et l'énergie  $V_2 - V_0 = 0.39$  MV.

On a donc ainsi deux équations qui déterminent les rayons  $\lambda_{01}$  et  $\lambda_{02}$ :

$$0,498 \cdot \frac{10^{-13}}{\lambda_{01}} = 0,39; \quad 0,743 \cdot \frac{10^{-13}}{\lambda_{02}} = 0,59.$$

En résolvant ces équations on obtient:

l'où  

$$\lambda_{01} = 1,276 \cdot 10^{-13} cm; \quad \lambda_{02} = 1,26 \cdot 10^{-13} cm,$$
 $R_{on} = 1,27 \cdot 10^{-13} \sqrt{n-1} cm.$ 

Ces deux valeurs de  $\lambda_{01}$  et  $\lambda_{02}$  sont presque égales et, en même temps, très rapprochées de la valeur  $\lambda_0 = 1.378 \cdot 10^{-13}$  cm déterminée antérieurement par une voie différente.

En introduisant cette valeur numérique de  $\lambda_0$  dans l'expression

$$\kappa = 1,335 \cdot 10^{-4} \lambda_0^3 \qquad (\lambda_0 = 1,27 \cdot 10^{-13} cm)$$

on obtient pour % la valeur numérique:

$$x = 2,734 \cdot 10^{-43}$$

et pour  $\chi: \lambda_0$ 

$$\frac{\chi}{\lambda_0} = 2,153 \cdot 10^{-30}; \quad \sqrt{\frac{\chi}{\lambda_0}} = 1.467 \cdot 10^{-15}.$$

Les valeurs numériques des rayons des noyaux déterminées par cette théorie coincident avec les valeurs numériques déterminées par des méthodes expérimentales.

W pracy powyższej została podana teoria emisji promieni 7 przez jądro, jeżeli to ostatnie nie ulega przekształceniom, to znaczy nie emituje promieni korpuskularnych ani ciężkich, ani lekkich.

Teoria ta została zastosowana do jedynego znanego wypadku emisji promieni  $\gamma$  bez przekształcenia jądra, a mianowicie do  ${}^{3}Li$ , przy czym stwierdzono zgodność pomiędzy teorią a doświadczeniem.

#### Bibliographie

1. BOTHE, W.: ZS. f. Phys. 100, 273 (1936).

- 2. WIŚNIEWSKI, F. J.: Acta Phys. Pol. 6, 125 (1937).
- 3. WIŚNIEWSKI, F. J. Acta Phys. Pol. 6, 335 (1937).

# Über das Gegenwirkungsgesetz in der Elektrodynamik stationärer Stromkreise\*

Zasada przeciwdziałania w elektrodynamice prądów ustalonych

Von M. WOLFKE, Physikalisches Institut I der Technischen Hochschule, Warschau

(Eingegangen am 9. März 1938)

In dieser Abhandlung wurde ein allgemeiner Beweis erbracht, dass für beliebige stationäre Stromkreise das Gesetz der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung aus dem GRASSMANNschen Elementargesetz folgt.

Die gegenseitige Wirkung zweier stationärer Stromkreise aufeinander wird im Anschluss an an das BIOT-SAVARTsche Elementargesetz durch das GRASSMANNsche Elementargesetz in folgender Weise ausgedrückt (1):

$$\mathrm{d}\mathfrak{F}_{1,2} = \frac{\mu \cdot I_1 I_2}{I^3} \left[ \mathrm{d}\mathfrak{l}_2 [\mathrm{d}\mathfrak{l}_1 \cdot \mathfrak{r}] \right],\tag{1}$$

wo  $d\mathfrak{F}_{1,2}$  den Vektor der Elementarkraft, mit der das Stromelement 1 auf das Stromelement 2 wirkt,  $\mu$  die Permeabilität des umgebenden Mediums, dl<sub>1</sub> und dl<sub>2</sub> die Vektorlängen der beiden Stromelemente,  $I_1$  und  $I_2$ die entsprechenden Stromstärken und t den Fahrstrahl in der Richtung vom Stromelement 1 zu 2 bedeuten.

Die Kraft  $d\mathcal{J}_{2,1}$ , mit der das Stromelement 2 auf das Stromelement 1 wirkt, ist demnach gleich:

$$\mathrm{d}\mathfrak{F}_{2,1} = -\frac{\mu \cdot I_1 I_2}{r^3} \left[ \mathrm{d}\mathfrak{l}_1 [\mathrm{d}\mathfrak{l}_2 \cdot \mathfrak{r}] \right]. \tag{1a}$$

<sup>\*</sup> Vorgetragen am 9.III. 1938 in der Sitzung der Akademie der Technischen Wissenschaften in Warschau. S. (3).

Aus den beiden Ausdrücken (1) und (1a) ersehen wir sofort, dass die beiden Kräfte das Gesetz der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung im allgemeinen nicht erfüllen (2).

Meines Wissens nach, wurde die Frage der Gültigkeit des Gegenwirkungsgesetzes für geschlossene Stromkreise bis jetzt direkt nicht untersucht und daher will ich hier auf diese Frage näher eingehen.

Betrachten wir zwei geschlossene, beliebig verzweigte, stationäre Stromkreise 1 und 2, in denen die stationären elektromotorischen Kräfte beliebig verteilt sind.

Bezeichnen wir mit  $i_1$  und  $i_2$  die Vektoren der entsprechenden Stromdichten in den beiden betrachteten Stromkreisen. Wenn der Stromkreis stationär ist, so ist bekanntlich die Stromdichte ein quellenfreier Vektor, dessen räumliche Divergenz im Innern des Leiters verschwindet. In unserem Fall können wir also setzen:

$$div i_1 = 0; \quad div i_2 = 0.$$
 (2)

Auch die Flächendivergenz der Stromdichte verschwindet bei stationären Stromkreisen an der Oberfläche des Leiters, welche in solchem Falle eine Stromfläche bildet. Wir können also schreiben:

$$i_{1,n} = 0; \quad i_{2,n} = 0.$$
 (2a)

Wir zerlegen die beiden Stromkreise in Volumenelemente  $dv_1$  und  $dv_2$ , welche aus Stromröhrchen von Längen  $dl_1$  und  $dl_2$  und von Querschnitten  $ds_1$  und  $ds_3$  bestehen; es wird also:

$$\mathrm{d}v_1 = \mathrm{d}s_1 \cdot \mathrm{d}l_1$$
 und  $\mathrm{d}v_2 = \mathrm{d}s_2 \cdot \mathrm{d}l_2$ .

Die in diesen Volumenelementen fliessenden Stromstärken sind:  $i_1 ds_1$  und  $i_2 ds_2$ ; als Produkte aus den Stromstärken und Längen dieser Stromelemente erhalten wir:

$$i_1 \cdot ds \cdot dl_1 = i_1 \cdot dv_1$$
 und  $i_2 \cdot dv_2$ .

Demnach lassen sich die Wirkungen, welche die Stromelemente der beiden betrachteten Stromkreise aufeinander ausüben, entsprechend dem GRASS-MANNschen Elementargesetz (1) und (1a), in folgender Form schreiben:

$$d\mathfrak{F}_{1\cdot2} = \frac{\mu \cdot dv_1 \cdot dv_2}{r^3} \left[ i_2[i_1 \cdot \mathbf{r}] \right]; \tag{3}$$
$$d\mathfrak{F}_{2\cdot1} = -\frac{\mu \cdot dv_1 \cdot dv_2}{r^3} \left[ i_1[i_2 \cdot \mathbf{r}] \right].$$

Die Resultanten der Kräfte, welche die beiden Stromkreise 1 und 2 aufeinander ausüben, werden durch folgende Integrationen erhalten:

11

$$\begin{split} \mathfrak{F}_{1,2} &= \mu \int \int \int \mathrm{d} v_1 \int \int \int \frac{\mathrm{d} v_2}{r^3} \left[ \mathbf{i}_2 [\mathbf{i}_1 \cdot \mathbf{r}] \right]; \\ \mathfrak{F}_{2,1} &= - \mu \int \int \int \mathrm{d} v_1 \int \int \int \frac{\mathrm{d} v_2}{r^3} \left[ \mathbf{i}_1 [\mathbf{i}_2 \cdot \mathbf{r}] \right], \end{split} \tag{3a}$$

wo die Integrationen über die ganzen Räume der beiden Stromleiter erstreckt sein müssen. Die Leiter sollen dabei als absolut starre Körper betrachtet werden.

Wenn nun das Gesetzt der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung erfüllt sein soll, so muss:

$$\mathfrak{F}_{1,2} = -\mathfrak{F}_{2,1} \tag{4}$$

sein und Resultante der beiden Kräfte:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_{1,2} + \mathfrak{F}_{2,1} = 0 \tag{5}$$

verschwinden.

Eine einfache Rechnung überzeugt uns, dass:

$$\left[\mathbf{i}_{2}\!\!\left[\mathbf{i}_{1}\!\cdot\!\mathbf{r}\right]\right]\!-\!\left[\mathbf{i}_{1}\!\!\left[\mathbf{i}_{2}\!\cdot\!\mathbf{r}\right]\right]\!\equiv\!\left[\mathbf{r}\!\left[\mathbf{i}_{1}\!\cdot\!\mathbf{i}_{2}\right]\right]$$

ist; demzufolge reduziert sich die Summe der beiden Integrale (3a) zu folgendem Integral:

$$\mathfrak{F} = \mu \int \int \int \mathrm{d}v_1 \int \int \int \frac{\mathrm{d}v_2}{r^3} \left[ \mathbf{r}[\mathbf{i}_1 \cdot \mathbf{i}_2] \right]. \tag{6}$$

Zum Durchführen unseres Beweises genügt es eine beliebige Komponente der Resultante F zu untersuchen, z. B. die X-Komponente:

$$\overline{\delta}_{x} = \mu \int \int \int dv_{1} \int \int \int \frac{dv_{2}}{r^{3}} \left[ \mathbf{r}[\mathbf{i}_{1} \cdot \mathbf{i}_{2}] \right]_{x}. \tag{7}$$

Nachdem wir das Vektorprodukt unter dem Integralzeichen entwickeln und das Glied  $\frac{v_x}{r^3}$ .  $\hat{i}_{1,x}$ · $\hat{i}_{2,x}$  addieren und subtrahieren, erhalten wir:

$$\frac{1}{r^3} \left[ \mathfrak{r}[\mathfrak{i}_1 \cdot \mathfrak{i}_2] \right]_x = \mathfrak{i}_{1,x} \cdot \sum \mathfrak{i}_{2,x} \cdot \frac{\mathfrak{r}_x}{r^3} - \mathfrak{i}_{2,x} \cdot \sum \mathfrak{i}_{1,x} \cdot \frac{\mathfrak{r}_x}{r^3},$$

wo die Summen über alle drei Komponenten x, y und z gebildet werden müssen. Wir formen die einzelnen Glieder der Summen in folgender Weise um:

$$\mathbf{i}_{2,x} \cdot \frac{\mathbf{r}_x}{r^3} = -\mathbf{i}_{2,x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{r} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{i}_{2,x}}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{i}_{2,x}}{\partial x};$$

$$\mathfrak{i}_{1,x},\frac{\mathfrak{r}_x}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mathfrak{i}_{1,x}}{r}\right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \mathfrak{i}_{1,x}}{\partial x}.$$

Die Summen selbst nehmen danach folgende Form an:

$$\sum_{i_{2,x}} \frac{\mathbf{r}_{x}}{r^{3}} = -\operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{i}_{2}}{r}\right) + \frac{1}{r}\operatorname{div}\mathbf{i}_{2};$$

$$\sum_{i_{1,x}} \frac{\mathbf{r}_{x}}{r^{3}} = -\operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{i}_{1}}{r}\right) + \frac{1}{r}\operatorname{div}\mathbf{i}_{1}.$$
(8)

Wegen der Bedingung (2) für stationäre Stromkreise verschwinden in (8) die Divergenzen der Stromdichten und das Integral (7) erscheint als Summe folgender zweier Integrale:

$$\mathfrak{F}_{x} = -\mathfrak{p} \int \int \int \mathrm{d}v_{1} \tilde{\mathfrak{i}}_{1,x} \int \int \int \mathrm{d}v_{2} \cdot div \left(\frac{\mathfrak{i}_{2}}{r}\right) +$$
  
+ 
$$\mathfrak{p} \int \int \int \mathrm{d}v_{2} \tilde{\mathfrak{i}}_{2,x} \int \int \int \mathrm{d}v_{1} \cdot div \left(\frac{\mathfrak{i}_{1}}{r}\right).$$
(9)

Wir wenden auf die obigen Volumenintegrale den GREENschen Satz und erhalten nach der Transformation:

$$\mathfrak{F}_{x} = - \mathfrak{\mu} \int \int \int \mathrm{d}v_{1} \cdot \mathfrak{i}_{1,x} \int \int \mathrm{d}s_{2} \cdot \frac{\mathfrak{i}_{2,n}}{r} + \mathfrak{\mu} \int \int \int \mathrm{d}v_{2} \cdot \mathfrak{i}_{2,x} \int \int \mathrm{d}s_{1} \cdot \frac{\mathfrak{i}_{1,n}}{r} , \quad (10)$$

wo  $ds_1$  und  $ds_2$  die entsprechenden Flächenelemente bedeuten und die Flächenintegrale sich auf die gesamte Oberfläche der beiden Stromleiter erstrecken.

Wegen der Bedingung (2a) verschwinden für stationäre Stromkreise die Integrale (10), d. h. die Komponente  $\mathcal{F}_x$ . Da diese Komponente beliebig gewählt worden ist, so folgt daraus unmittelbar, dass auch die Resultante  $\mathcal{F}$  selbst gleich null sein muss, was nach (5) zu der Gleichung (4) führt.

Wir sehen daraus, dass die Kräfte  $\mathfrak{F}_{1,2}$  und  $\mathfrak{F}_{2,1}$ , mit denen die beiden Stromkreise 1 und 2 aufeinander wirken, gleich gross und entgegengesetzt gerichtet sind, was die allgemeine Gültigkeit des Gegenwirkungsgesetzes für stationäre Stromkreise beweist.

Allerdings werden diese beiden Kräfte  $\mathfrak{F}_{1,2}$  und  $\mathfrak{F}_{2,1}$  im allgemeinen ein Kräftepaar bilden, was einem relativen Drehmoment der beiden Stromkreise zueinander entspricht.

13

#### M. Wolfke

## Streszczenie

Autor przeprowadza w pracy tej ogólny dowód, że siły wzajemnego oddziaływania na siebie dwóch obwodów o prądach ustalonych, obliczone na zasadzie elementarnego prawa GRASSMANNA, spełniają zasadę równości działania i przeciwdziałania, gdyż są one sobie równe i przeciwnie skierowane.

W ogólnym wypadku siły takie tworzą parę sił, co powoduje obrotowy moment sił jednego obwodu względem drugiego.

### Literaturverzeichnis

1. GRASSMANN, H.: Pogg. Ann. 64, 1 (1845).

2. SCHAEFER, C.: Einführung in die Theoretische Physik, Bd. III, 1 (1932); S. 220.

3. WOLFKE, M.: Helv. Phys. Acta 11, 156 (1938).

# Ist die Grundpolarisation temperaturabhängig?

# Czy polaryzacja podstawowa zależy od temperatury?

## Von A. JABLOŃSKI, Warschau, Institut für Experimentalphysik der Josef Piłsudski.Universität

(Eingegangen am 25. März 1938)

Nach der Theorie der Grundpolarisation, hängt der Grundpolarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von der Anisotropie der den entsprechenden Elektronensprüngen zugeordneten Ersatzoszillatoren (2, 3, 4) ab. Erweist sich die Grundpolarisation als eine von äusseren Bedingungen (Temperatur der Lösung, Natur des Lösungsmittels) wesentlich unabhängige, also für das Farbstoffmolekül selbst charakteristische Grösse, so ist zu erwarten, dass sie bei der Erforschung der Eigenschaften der fluoreszierenden Moleküle von Nutzen sein wird. Da die Grundpolarisation, nach den Untersuchungen von Frl, CAHEN (1), stark temperaturabhängig zu sein schien, wurden zur näheren Klärung dieser Eigenschaft vorliegende Untersuchungen angestellt. Es wurden nämlich Polarisationsmessungen des Fluoreszenzlichtes einiger Farbstoffadsorbate und einiger fester alkoholischer Fluoreszeinlösungen ausgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass der Grundpolarisationsgrad der Fluoreszenz (kurzer Dauer!) von Fluoreszein in alkoholischer Lösung bei Temperaturen von -110 bis -148°C gleich ist demjenigen in glyzerinischer Lösung bei Zimmertemperatur. Weiter stellte sich heraus, dass der Polarisationsgrad der Fluoreszenz der Farbstoftadsorbate innerhalb der Fehlergrenzen temperaturunabhängig ist. Diese Ergebnisse stimmen nicht mit den von Frl. CAHEN gefundenen überein. Der auch bei diesen Versuchen bei Erniedrigung der Temperatur der alkoholischen Fluoreszeinlösung (bis  $ca - 170^{\circ}C$ ) beobachtete Abfall des Polarisationsgrades ist nicht eine eindeutige Funktion der Temperatur und tritt sogar im Laufe der Zeit auch bei konstant gehaltener Temperatur der Lösung auf. Diese Erscheinung wird fast sicher durch die allmählig eintretende Trübung der eingefrorenen Lösung hervorgerufen.

## § 1. Einleitung

Unter "Grundpolarisation" ("polarisation fondamentale") wird die Polarisation der Fluoreszenz der Lösungen gemeint, die in Abwesenheit irgendwelcher depolarisierender Wirkungen senkrecht zu Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung zu beobachten ist. Bei festen Lösungen, wo die fluoreszierenden Moleküle frei von der Rotationsbewegung sind und die Konzentration genügend gering ist, ist die Polarisation der Fluoreszenz praktisch der Grundpolarisation gleich. Von vornherein ist zu erwarten, dass die Grundpolarisation nicht vollkommen unabhängig vom Einbettungsmedium ist. Erweist sich jedoch diese Abhängigkeit als gering, so ist die Grundpolarisation, als charakteristische Eigenschaft der Moleküle selbst, von Interesse. Es besteht nämlich die Möglichkeit aus den Polarisationmessungen auf die Anisotropie der den bestimmten Elektronensprüngen zugeordneten Ersatzoszillatoren zu schliessen (vgl. Theorie der Grundpolarisation (2, 3, 4)). Überraschenderweise fand Frl. CAHEN eine ausgeprägte Abhängigkeit der Grundpolarisation P von der Temperatur der Lösung. Als Beispiel seien hier die Messungsergebnisse von Frl. CAHEN für Fluoreszein angeführt:

Glyzerinische Lösung bei  $20^{\circ}C: P = 42^{\circ}/_{0}$ , bei  $-80^{\circ}C: P = 38^{\circ}/_{0}$ ;

Alkoholische Lösung bei  $-80^{\circ}C: P = 34,5^{\circ}/_{0}$ , bei  $-140^{\circ}C: P = 32^{\circ}/_{0}$ .

Da Frl. CAHEN mit nicht spektral zerlegtem Fluoreszenzlicht gearbeitet hat, lag die Vermutung nahe, dass der Effekt durch Beimischung der bei tiefen Temperaturen auftretenden unpolarisierten bzw. negativ polarisierten Fluoreszenz langer Dauer \* verursacht wurde. Dass diese Vermutung nicht zutreffend war, konnte durch Vergleichung der Messungen für die Polarisation des spektral zerlegten Fluoreszenzlichtes mit den Messungen ohne spektrale Zerlegung leicht festgestellt werden. Bekanntlich ist die Fluoreszenz langer Dauer viel schwächer als die Fluoreszenz kurzer Dauer, ausserdem sind die Augen meistens viel empfindlicher für das Wellenlängengebiet der Fluoreszenz kurzer Dauer als für dasjenige der Fluoreszenz langer Dauer. Deshalb macht sich der Einfluss der Fluoreszenz langer Dauer auf die Polarisationsmessungen des gesamten Fluoreszenzlichtes nicht bemerkbar.

Die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse des Verfassers stimmen mit den von Frl. CAHEN erhaltenen nicht überein.

## § 2. Polarisation der Fluoreszenz von Farbstoffadsorbaten

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation der Fluoreszenz schienen dem Verfasser durch geignete Farbstoffe angefärbte dünne durchsichtige Folien geeignet zu sein. Da die Farbstoffmoleküle in den angefärbten Cellophanfolien teilweise orientiert sind und da diese Folien ausserdem optisch anisotrop sind, was eine unnötige Komplikation der Erscheinungen bedeutet, wurden ausschliesslich isotrope angefärbte Folien benutzt und zwar eine mit Euchrysin angefärbte Cellon-

<sup>\*</sup> In früheren Arbeiten des Verfassers wurde die dabei emittierte Bande als M-N-Phosphoreszenzbande bezeichnet.

folie und die von der Firma POULENC (Paris) hergestellten "Rhodoide": No. 274—3/10, No. 1200—3/10 und No. 299—3/10. Die Messungen wurden mit einer in einer früheren Arbeit (5) beschriebenen Apparatur (Quarz-DEWARgefäss mit planparallelen Fenstern mit Folienhalter und speziell konstruiertes lichstarkes Polariskop) ausgeführt. Die Fluoreszenz wurde mit dem Licht einer WEULE-Bogenlampe\* erregt, das durch einen Doppel-Monochromator (mit Glasoptik) monochromasiert war. Selbstverständlich wurde das früher benutzte Phosphoroskop bei den jetzigen Untersuchungen nicht mehr gebraucht. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur und bei etwa —140°C ausgeführt. \*\* Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

### Tabelle 1

Polarisation der Fluoreszenz einiger Farbstoffadsorbate

Subarazz	Temperatur			
Substanz	$ca + 20^{\circ}C$	ca — 140°C		
Euchrysin-Cellonphosphor "Le Rhodoide" No. 1200 (orange) "Le Rhodoide" No. 274 (orange) "Le Rhodoide" No. 292 (vert)	23°/ <sub>0</sub> 14,5°/ <sub>0</sub> 17,9°/ <sub>0</sub> 41,3°/ <sub>0</sub>	23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> 14,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> 19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> 40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		

Die Unterschiede in den gemessenen Polarisationsgraden bei tiefer und bei Zimmertemperatur sind viel kleiner als die von Frl. CAHEN gefundenen und liegen durchaus in den Fehlergrenzen. Vermutlich weichen die erwähnten Polarisationsgrade (mit Ausnahme des in der letzten Zeile angegeben) noch beträchtlich von den Grundpolarisationsgraden ab—es ist fast sicher, dass in diesen Adsorbaten eine Konzentrationsdepolarisation vorhanden ist (die Konzentration der Farbstoffmoleküle ist ziemlich gross). Dadurch erscheint der Schluss auf die Temperaturunabhängigkeit der Grundpolarisation als nicht ganz zwingend—es besteht nämlich die Möglichkeit für eine gegenseitige Kompensation der Änderung der Grundpolarisation. Allerdings scheint dem Verfasser eine solche Kompensation sehr unwahrscheinlich. Die in §3 beschriebenen Versuche wurden mit stark verdünnten Lösungen ausgeführt und sind daher von der Konzentrationsdepolarisation vollkommen frei.

<sup>\*</sup> Die Spektralbreite des erregenden Lichts war ziemlich gross. Die erregenden Wellenlängen fielen stets in die der Fluoreszenzbande eng benachbarte Absorptionsbande.

<sup>\*\*</sup> Bei den Messungen in tiefen Temperaturen war der untere Teil des Messingrähmchens in dem sich die fluoreszierende Folie befand stets in flüssige Luft eingetaucht.

# § 3. Die Grundpolarisation der eingefrorenen alkoholischen Fluoreszeinlösung bei verschiedenen Temperaturen

Durch die angestellten Versuche konnte der Verlauf der Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur der Lösung einigermassen erforscht werden.

# A. Versuchsanordnung

Zunächst wurde ein MetallDEWARgefäss konstruiert, womit die Messungen der Fluoreszenzpolarisation einer erstarrten alkoholischen fluoreszierenden Lösung bequem ausgeführt werden konnten; jedoch liess sich die Temperatur der Lösung nicht einwandfrei ermitteln. Es musste daher ein verbessertes MetallDEWARgefäss (Fig. 1 und 2 a, b) gebaut werden, das unten ausführlich beschrieben wird. Der Aussenmantel A (aus Messing) dieses DEWARgefässes war mit vier herausragenden Neusilberröhrchen R versehen, deren Achsen senkrecht zu den vier planparallelen Fenstern des Quarzgefässes Q mit der fluoreszierenden Lösung standen. Die Röhrchen R waren mit den Quarzfenstern F verschlossen, die mit Apiezonwachs an die Röhrchen luftdicht angekittet wurden. Zwei Röhrchen dienten zur Durchstrahlung des erregenden Lichtes, das dritte war das Beobachtungsröhrchen und das vierte, mit einem geschwärzten Deckel verschlossene, Röhrchen bildete den schwarzen Untergrund (zur Vermeidung von Streulicht). Alle Röhrchen waren innen mit schwarzem Papier ausgelegt und das Einstrahl- sowie das Beo-



Experimentelle Anordnung: W-WEULE-Bogenlampe, O-Linsen, C-Monochromator, Gl-GI ANsches Prisma, A-Aussenmantel des DEWARgefässes, Q-Quarzgefäss mit der fluoreszierenden Lösung, K-Kupfergehäuse, D-Blenden, M-Kupfermantel, H-geschwärzter Deckel, F-Quarzfenster (vgl. Fig. 2.). bachtungsröhrchen noch mit den Blenden D versehen. Alle übrige Teile des DEWARgefässes, insbesondere das Kupfergehäuse K waren mit dem Deckel P (Fig. 2) verbunden, der mit dem Aussenmantel zusammengeschraubt und durch den Gummiring G abgedichtet war. Das erwähnte Kupfergehäuse K war an das Neusilberrohr N\* angeschraubt, das mit dem Deckel P luftdicht zusammengelötet wurde. Im Kupfergehäuse befanden sich vier kreisförmige Löcher, mit etwas kleineren Durchmessern als die der Fenster des Quarzgefässes. Der aus dem Neusilberrohr N herausragende lange Hals des Quarzgefässes hatte einen Schliff, der es erlaubte das Thermoelement Th in das Gefäss O einzuführen und das Gefäss zu verschliessen Der Raum zwischen dem Quarz- und Neusilberrohr, am oberen Ende des Neusilberrohres, wurde mit einem Gummiring und Apiezonwachs verdichtet. Die Zylindertasche L mit flüssiger Luft umhüllte das Neusilberrohr N und der an die Tasche unten angelötete Kupferzylindermantel M umhüllte wiederum das Gehäuse K. Der Mantel war zum Durchlassen der erregenden und der Fluoreszenzstrahlung mit vier Öffnungen versehen. Die Tasche L konnte durch die Röhrchen Z mit flüssiger Luft gefüllt werden. Dank den Tombakröhren T konnte die Tasche L mittels der Schraube S vertikal verschoben werden, wobei sie in unterster Lage un-



#### DEWARgefäss:

L-Kupfertasche mit flüssiger Luft, Z-Zuleitungsröhrchen zum Einlassen der flüssigen Luft, Th-Thermoelement, S-Schraube, N-Neusilberrohr, T-Tombakröhren, P-Deckel, G-Gummiring, R-Neusilberröhrchen. Die übrigen Bezeichnungen wie in Fig. 1.

mittelbar das Gehäuse K berührte. Diese Vorrichtung wurde in der Hoffnung angebracht, dass sich die Temperatur des Gehäuses K (und somit auch der Lösung) bei verschiedenen Lagen der Tasche auf den gewünschten Niveaus stabilisieren würde. Es erwies sich jedoch bald, dass der Wärmeaustausch

<sup>\*</sup> Neusilber ist bekanntlich ein schlechter Wärmeleiter.

#### A. Jabłoński

(durch Leitung und Strahlung) bei bestem Vakuum im DEWARgefäss unzureichend ist (trotzdem das Innere des Mantels *M*, sowie das Gehäuse *K* und das ganze Quarzgefäss mit Ausnahme der Fenster angeschwärzt war). Bei etwas schlechterem Vakuum reicht der Wärmeaustausch vollkommen aus (durch Vermittlung der Gasreste). Bei entsprechender Dosierung der flüssigen Luft konnte die gewünschte Temperatur der Lösung bei tiefster Lage der Tasche erreicht und für die Polarisationsmessungen lange genug konstant gehalten werden. Da sich die Lötstelle des Thermoelementes in der Lösung selbst befand, war die Gefahr irgendwelcher Trägheitserscheinungen bei der Temperaturmessung ausgeschlossen.

Das alte Modell des DEWARgefässes war ähnlich gebaut, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, dass sich in einem an die Lufttasche angeschraubten Gehäuse ein geschlossenes Quarzgefäss (ohne herausragenden Hals) befand. Da das Thermoelement nicht in das Innere des Quarzgefässes eingeführt wurde, sondern lediglich die Aussenwände berührte, waren die Temperaturmessungen sehr unsicher. Ein anderer Nachteil des alten Modells bestand darin, dass das Quarzgefäss mit der Lösung nur gefüllt werden konnte, wenn vorher das ganze DEWARgefäss auseinandergenommen wurde. Wie gesagt, bewährte sich das neue Modell viel besser als das alte, jedoch wurden auch mit dem alten DEWARgefäss zahlreiche Messungen ausgeführt.

## B. Messungen und Ergebnisse

Die meisten Versuche wurden mit alkoholischen Fluoreszeinlösungen durchgeführt (in späteren Versuchreihen wurde absoluter Alkohol benutzt). Bei Durchführung einer Messreihe wurde folgendermassen vorgegangen. Durch Einlassen der flüssigen Luft in das DEWARgefäss wurde die fluoreszierende Lösung allmählig abgekühlt. Die Polarisationsmessungen wurden mit dem im §2 erwähnten Analysator (Polariskop) bei verschiedenen, immer tieferen Temperaturen, ausgeführt. Die Lösung wurde durch das dem Beobachtungsfenster gegenüber liegende Fenster kontrolliert und der Augenblick festgestellt, in dem die Trübung der Lösung erfolgte. Bei allmählich wachsender Viskosität der Lösung mit Abnahme der Temperatur wächst auch der Polarisationsgrad allmählich um schliesslich beim Erstarren der Lösung ein Maximum zu erreichen (die Lösung wird dabei glasig). Bei weiterer Abkühlung der Lösung sinkt der gemessene Polarisationsgrad, bis die Lösung so trübe wird, dass Messungen nicht mehr möglich sind. Für Messungen an genügend verdünnten Lösungen (Konzentration ~10-6gr/cm<sup>3</sup>), entspricht wohl das erreichte Maximum der Grundpolarisation.

Z. B. ergab die Messung an einer (ungenügend verdünnten!) alkoholisch-ammoniakalen Fluoreszeinlösung von der Konzentration 2.10<sup>-5</sup>gr/cm<sup>8</sup>



# F.G. 2b

DEWARgefäss: *A* - Aussenmantel, *F*-Quarzfenster, *R* - Neusilberröhrchen, *P*-Deckel, *T*-Tombakröhren, *S*-Schraube, *Z*-Zuleitungsröhrchen, *Th*-Thermoelement.



für die maximale Polarisation  $P = 34^{0}/_{0}$  bis  $33^{0}/_{0}$  (bei polarisierter Erregung), also einen wesentlich kleineren Wert, als der der Grundpolarisation für Fluoreszein in glyzerinischer Lösung ( $P = 44^{0}/_{0}$ ). Bei weiterer Abkühlung der Lösung fiel der Polarisationsgrad auf  $31^{0}/_{0}$  ab.

Dagegen ergaben Messungen an alkoholischen Fluoreszeinlösungen von der Konzentration 10<sup>-6</sup> gr/cm<sup>8</sup> folgende maximale Polarisationsgrade:

Messreihe	1	2	3	4	5	6	7»
Temperatur in <sup>0</sup> C	-130	145	-1 <b>48</b>	—140	—113	—125	—110
Maximaler Polarisationsgrad in <sup>0</sup> /0	45	43	45	44	44	44	43

Τa	bel	lle	2
----	-----	-----	---

Mittelwert 440/0

Der erhaltene Polarisationsgrad stimmt demnach genau mit den früher von verschiedenen Autoren (z. B. Frl. CAHEN (1)) erhaltenen Werten für die Grundpolarisation in glyzerinischen Lösungen überein. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem am Anfang (§1) erwähnten Ergebnis von Frl. CAHEN.

Ausser Fluoreszein stand mir von den von Frl. CAHEN benutzten Farbstoffen nur noch Magdalarot zur Verfügung. Leider konnten damit keine präzisen Messungen durchgeführt werden, da sich in der alkoholischen Lösung in tiefen Temperaturen Streuzentren herausbildeten (vermutlich kleine Kristalle von Magdalarot).

Es konnte wohl ein Abnehmen der Polarisation beim Fallen der Temperatur beobachtet werden, jedoch konnte keine Konzentrationsabhängigkeit des Effektes festgestellt werden. Ausserdem ergaben verschiedene Messreihen stark schwankende Resultate, die zunächst auf die mangelhafte Temperaturmessvorrichtung im alten DEWARgefäss zurückgeführt wurden. Die Messungen wurden mit dem neuen DEWARgefäss wiederholt, wobei der beobachtete Polarisationsgrad im Laufe der Zeit bei einer Temperaturschwankung von höchstens  $7^{0}C$  (Temperatur  $ca-112^{0}C$ )\*\* der eingefrore-

<sup>\*</sup> Die 6 ersten Messreihen wurden mit dem alten Modell des DEWARgefässes ausgeführt—die Temperaturmessungen sind also nicht sicher. Die Messreihe 7 wurde an einer Lösung in absolutem Alkohol, die übrigen an Lösungen in gewöhnlichem käuflichem Alkohol ausgeführt. Zum Alkohol wurden immer einige Tropfen Ammoniak zugegeben.

<sup>\*\*</sup> Das ist die gemessene Temperatur! Die wirkliche Temperatur war sicher tiefer (die Lösung war eingefroren). Die Temperaturmessungen sind offenbar mit einem systematischen Fehler von einigen Grad Celsius behaftet.

#### A. Jabłoński

nen Lösung allmählich von 43 auf 29% fiel (allerdings wurde die letzte Messung an bereits trüber Lösung vorgenommen). Die Vermutung liegt nahe, dass der gesamte Abfall der Polarisation lediglich durch die allmählich eintretende Trübung der Lösung hervorgerufen wird, dass also der Grundpolarisationsgrad wesentlich von der Temperatur unabhängig ist, was besonders dadurch gestützt wird, dass die in glyzerinischen Lösungen von verschiedenen Autoren gefundene Grundpolarisation bei Zimmertemperatur gleich ist der von uns beobachteten maximalen Polarisation bei tiefer Temperatur.

Die Grundpolarisation scheint eine für bestimmte Elektronensprünge in bestimmten Molekülen charakteristische Grösse zu sein und es darf die Hoffnung ausgesprochen werden, dass die Grundpolarisationsbestimmungen beim Erforschen der Eigenschaften der fluoreszierenden Moleküle von Nutzen sein werden.

Dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik der Józef Pilsudski Universität, Herrn Prof. Dr S. PIEŃKOWSKI, sei für das Interesse an diesen Untersuchungen bestens gedankt. Auch bin ich dem Präzisionsmechaniker, Herrn E. BRANDEL, für die Herrichtung des DEWARgefässes und dem Glasbläser, Herrn E. OSTASIEWICZ, für die Herstellung des Quarzgefässes zu Dank verpflichtet.

## Streszczenie

Polaryzacja podstawowa fluorescencji roztworów zależy, według teorii, od anizotropii oscylatorów wirtualnych, przyporządkowanych wchodzącym w grę przejściom elektronowym. Jeśliby polaryzacja podstawowa okazała się wielkością w znacznym stopniu niezależną od czynników zewnetrznych (temperatura roztworu i rodzaj rozpuszczalnika), a wiec charakterystyczną dla samej cząsteczki fluoryzującej, mogłaby ona być z pożytkiem używana do poznawania własności cząsteczek fluoryzujących. Ponieważ wyniki badań panny CAHEN zdawały się wskazywać na istnienie wybitnej zależności polaryzacji podstawowej od temperatury, podjęto niniejsze badania celem bliższego zbadania tej zależności. Wyznaczono więc stopnie polaryzacji niektórych adsorbatów barwników w temperaturach pokojowej i zbliżonej do temperatury ciekłego powietrza. W granicach błędów doświadczalnych polaryzacja okazała się niezależna od temperatury. Poza tym zbadano zależność polaryzacji od temperatury zestalonego roztworu alkoholowego fluoresceiny. Polaryzacja podstawowa dla tego roztworu jest, jak się okazało, równa polaryzacji podstawowej roztworu glicerynowego fluoresceiny w temperaturze pokojowej. Wyniki te sa sprzeczne z wynikami panny CAHEN. Malenie stopnia polaryzacji fluorescencji zestalonego roztworu alkoholowego fluoresceiny wraz z temperaturą przebiega bardzo różnie w różnych seriach pomiarów oraz zachodzi z biegiem czasu również i w temperaturze utrzymywanej na stałej wysokóści. Zjawisko to da się wyjaśnić postępującym z biegiem czasu (w temperaturach niższych prędzej!) zmętnieniem szklistego alkoholu.

#### Liferaturverzeichnis

1.	CAHEN, J.:	Jou	rn. de	Chim	. Ph	ys.	30,	420	(193	3).
2.	JABŁOŃSKI,	A.:	ZS. 1	. Phys	. 96,	2	36 (1	(935).		
3.	77	77	Acta	Phys.	Pol.	4,	37 I	und	389	(1936)
4.	19	79	79	-	72	5,	271	(193	6).	
5.	77	<b>33</b>	77		379	4,	311	(193	5).	

# Über den Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des Cadmiumdampfes

O wpływie temperatury na widmo absorbcyjne pary kadmu

Von T. ZAMŁYŃSKI, Warschau, Institut für Experimentalphysik der Josef Piłsudski Universität

(Eingegangen am 25. März 1938)

Um den Temperatureinfluss auf die Fluktuationsbanden der Cd-Absorption zu bestimmen, wurden die Cd-Absorptionsbanden im Ultraviolett, und speziell die Verwaschenheit der Fluktuationsbanden (2800–2590 Å) im Temperaturbereich von 580–870<sup>0</sup>C untersucht.

Es konnte festgestellt werden, dass die Banden mit ansteigender Temperatur bei konstantem Dampfdruck diffuser werden, was mit der zunehmenden Rotationsenergie der Moleküle in Zusammenhang zu bringen ist.

Das Auftreten zweier schon früher bekannter Bandengruppen bei 3170 Å und 3070 Å konnte bestätigt werden und es wurden zwei neue Gruppen in den Spektralbereichen 3072–2977 Å und 2840–2800 Å aufgefunden, deren Ursprung jedoch nicht festgestellt wurde.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziele die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die von MOHLER und MOORE (5) und von JABŁOŃ-SKI (3) im Absorptionsspektrum des Cd-Dampfes im Gebiet von 2800– 2590 Å entdeckten Fluktuationsbanden.

Der Cd-Dampf wurde in einem 125 cm langen Quarzrohr von 3,5 cm Durchmesser, das mit einem Ansatzrohr versehen war, untersucht. Das Absorptionsrohr wurde mehrere Tage lang im Hochvakuum bis auf über 900°C erhitzt, und nachher reines Cadmium hineindestilliert. Das Absorptions- und das Ansatzrohr befanden sich in zwei verschiedenen elektrischen Öfen, wodurch der Druck und die Temperatur des Dampfes unabhängig voneinander geregelt werden konnten. Wenn die Temperatur im Ansatzrohr gleich der Temperatur im Absorptionsrohr oder niedriger ist, herrscht in letzterem ein Druck, der dem Druck des gesättigten Dampfes für die Temperatur im Ansatzrohr entspricht. Dieser Druck wurde nach der Formel

$$\log p = -\frac{5910}{T} - 1,234 \log T - 0,000156 T + 12,467$$

(9) berechnet.

Als Lichtquelle diente eine Wasserstoffröhre, bei 3000 Volt und 0,35 Amp. Strom. Das Spektrum der Wasserstofflampe ist im Ultraviolett für Wellenlängen unterhalb 3500 Å kontinuierlich und weist keinerlei Linien auf—es eignet sich also gut für Absorptionsuntersuchungen in diesem Gebiet.

Die Auftretungsbedingungen der Banden wurden mit einem FUESSschen Spektrographen mit 32-17 Å/mm Dispersion im Ultraviolett studiert und die genaueren Untersuchungen mit dem HILGERschen Spektrographen EI mit 5,5-2,9 Å/mm Dispersion ausgeführt.



#### FIG. 1

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Das durch zwei Quarzlinsen parallel gemachte Licht der Lampe passierte das Absorptionsrohr in Richtung der Längsachse und fiel auf den Spalt des Spektrographen. Die Belichtungszeit betrug bei Anwendung des FUESSschen Spektrographen 5–10 Minuten, beim HILGERschen Spektrographen dagegen 1–2 Stunden. Zur Temperaturmessung dienten mehrere Thermoelemente.

Zum Zwecke der Ausmessung der Wellenlängen der einzelnen Banden wurde eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Unterschiede in den Messergebnissen überschritten nicht 0,5 Å und liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so dass keine Verschiebung der Banden mit zunehmender Temperatur beobachtet wurde. Die berechneten Wellenlängen stimmen ziemlich gut mit den Messungen von MOHLER und MOORE und von JABŁOŃSKI (Tab. 1) überein.

Aus den Messungen lässt sich durch Extrapolation der Konvergenzkurve die Bandengrenze ermitteln; sie beträgt ungefähr  $42550 \text{ cm}^{-1}$  und entspricht der Wellenlänge 2353 Å (Fig. 3).

Diesert Wert unterscheidet sich von dem von JABLOŃSKI angegebenen (39050  $cm^{-1}$ — 2561 Å), da JABLOŃSKI einen geradlinigen Verlauf der

# Tabelle 1

Wellenlängen und Wellenzahlen der Fluktuationsbanden des Cadmiumdampfes

L. Z.	MOHLER und MOORE	Jabłoński	Verfasser			
	λÅ	λÅ	λÅ	∨ cm <sup>-1</sup>	$\Delta v \ cm^{-1}$	
	_	2825				
	_	2810				
1	-	2795	2794.1	35790	4.5.7	
2	2781	2781	2780,3	35967	177	
3	2767	2767	2767,6	36132	165	
4	2756	2755	2755,9	36286	154	
5	2745	2745	2745,1	36429	143	
6	2736	2736	2735,1	36562	133	
7	2726	2727	2725,8	36686	124	
8	2717	2717	2717,0	36805	119	
9	2709	2708	2708,7	36918	115	
10	2701	2700	2700,9	37025	107	
11	2694	2694	269 <b>3</b> ,3	37129	104	
12	2687	2686	2686,0	37230	101	
13	2680	<b>2678</b>	2678,9	37329	90	
14	2673	2672	2672,0	37425	04	
15	2666	2665	2665,3	37519	0.9	
16	2659	2659	2658,7	37612	90	
17	2653	2654	2652,3	37703	91	
		2650			88	
18		2646	2646,1	37791	96	
19		2638	2640,1	37877	84	
20		2633	2634,3	37961	99	
21		2628	2628,6	38043	02 Q1	
22		2624	2623,0	38124	86	
23		2617	2617,1	38210	00	
		2614			79	
24		2610	2611,7	38289	76	
25		2607	2606,5	38365	77	
26		2601	2601,3	38442	71	
27		2594	2596,5	38513	11	
		2590				



FIG. 2 Die Fluktuationsbanden der *Cd*-Absorption





Kurve annahm, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Selbstverständlich kann die so bestimmte Konvergenzgrenze nicht genau sein, da die Extrapolation der Kurve auf einem ziemlich langen Abschnitt erfolgt.

Der Temperatureinfluss auf die Absorptionsbanden wurde im Temperaturbereich von  $580-870^{\circ}C$  bei konstantem Druck (41-60 mm Hg) untersucht.



Es konnte festgestellt werden, dass die Banden mit steigender Temperatur stark diffus werden (Mikrophotometerkurven in Fig. 4). Um die Verwaschenheit der Banden quantitativ zu charakterisieren, wurde, ähnlich wie es Frl. J. ŚWIĘTOSŁAWSKA (8) getan hat, der Verwaschungsgrad als Verhältnis der halben Bandenbreite zur Höhe definiert:  $n = \frac{AB}{2CD}$  (Fig. 4). Die Höhe und Breite der einzelnen Banden wurde den entsprechenden Mikrophotometerkurven entnommen, indem die Bandenspektren bei verschiedenen Temperaturen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen photometriert wurden. Die berechneten Werte sind keine konstanten Zahlen für die gegebenen Banden, denn für jede Serie der Mikrophotometerkurven ergaben sich andere Zahlenwerte, sie genügen jedoch, um die Erscheinung zu charakterisieren.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse für eine Serie von Mikrophotometerkurven angegeben.

## Tabelle 2

Abhängigkeit des Verwaschungsgrades der Fluktuationsbanden von der Temperatur

L. Z.	Wellenlängen der einzelnen Banden	Verwaschungsgrad n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> n <sub>3</sub>			Verwaschungs- quotienten		
	λ	587° <i>C</i>	698°C	869° <i>C</i>	$n_2/n_1$	$n_3/n_1$	
1	2780,3	13,5	11,2		0,83		
2	2767,6	6.1	6.4		1.05		
3	<b>2</b> 755 <b>,</b> 9	4.7	<b>5</b> .0		1.06		
4	2745.1	3.3	3,4		1.03		
5	2735.1	2.8	3.0		1.07		
6	2725.8	2.4	2.9	11.8	1.21	4.92	
7	2717.0	2.1	2.9	10.7	1.38	5.10	
8	2708.7	2.1	<b>2.</b> 8	7.8	1.33	3.71	
9	<b>27</b> 0 <b>0</b> .9	2.0	2.8	8.1	1.40	4.05	
10	2693.3	2.1	2.5	8.7	1.19	4.14	
11	2686.0	1.9	2.3	7.5	1.21	3.95	
12	2678.9	1.8	2.5	8.0	1.39	4.44	
13	2672.0	1.9	2.6	8.8	1.37	4.63	
14	2665.3	1.8	2.5		1.39		
15	2658.7	1.8	2.5		1.39		
16	2652.3	1.8	2.7		1.50		
17	2646.1	1.9	2.8		1.47		
18	2640.1	2.0	2.9		1.45		
19	2634.3	2.2	3.0		1.36		
20	2628.6	2.5	3.1		1.24		
21	2623.0	2.9	3.9		1.34		
22	2617.1	2.8	4.4		1.57		
Aus den Messungen ist ersichtlich, dass die Verwaschung mit steigender Temperatur zunimmt.

Diese Erscheinung haben bereits KUHN und FREUDENBERG (4) für Quecksilberdampf beobachtet und ähnliche Ergebnisse erhalten. Auch die von Frl. SwIĘTOSŁAWSKA erhaltene Verwaschenheit der Cd-Fluoreszenzbanden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes steht mit dieser Erscheinung in Zusammenhang.

Es wirft sich nun die Frage auf, ob die Verwaschung der Banden mit zunehmender Temperatur nicht lediglich durch Dichteänderung des Dampfes bei konstantem Druck bedingt ist. Das Dichteverhältnis für verschiedene Temperatur- und Druckwerte ist nämlich durch die Formel

$$d_2: d_1 = \frac{P_2}{T_2}: \frac{P_1}{T_1}$$

gegeben, wo  $T_1$  und  $T_2$  die absoluten Temperaturen bedeuten. Demnach ist die Dichte bei konstantem Druck umgekehrt proportional zur Temperatur:  $d_2: d_1 = T_1: T_2$ . Da den höheren Temperaturen eine geringere Dichte entspricht, kann die Absorption diffuser werden, jedoch kann dieser Einfluss durch entsprechende Erhöhung des Druckes  $p_2$  elimi-

niert werden, und zwar so, dass  $d_2: d_1 = \frac{P_2}{T_2}: \frac{P_1}{T_1} = 1:1$  wird. Um den Einfluss der Dichteänderung zu prü-

fennuss der Dichteanderung 2d prufen, wurden zwei Messserien durchgeführt: die erste bei konstantem Druck und die zweite bei angenähert konstanter Dichte. In beiden Fällen ergab sich eine Zunahme der Verwaschenheit bei steigender Temperatur. Die in Tabelle 2 angeführten Ergebnisse entsprechen dem Dichteverhältnis  $d_1: d_2: d_8 = 1: 1, 10: 0, 90$ . Die Dichteänderungen sind nicht gross; die Dichte bei 698°C ist sogar infolge der Temperaturänderung grösser als bei 587°C.

Die Verwaschenheit der Fluktuationsbanden kann in Anlehnung an die Erwägungen von MROZOWSKI (6) unter Berücksichtigung der Rotationsenergie der Moleküle erklärt werden.

Die Fluktuationsbanden des Cd-Dampfes entsprechen den Übergängen des Moleküls vom Normalzustand 1<sup>1</sup>S in den Zustand 2<sup>1</sup>P (Fig. 5).



Die den beiden Zuständen entsprechenden Potentialkurven berücksichtigen jedoch nicht die Änderung der Rotationsenergie. OLDENBERG (7) führt die Abhängigkeit von der Rotationsenergie in das Potentialkurvenschema ein und ordnet jedem Rotationszustand ein anderes System von Potentialkurven zu; dabei entsprechen grösseren Werten der Rotationsenergie höher gelegene Potentialkurven. Man kann die Potentialkurven, in denen die Rotationsenergie berücksichtigt ist, aus denjenigen ohne Rotationsenergie

erhalten, indem man die kinetische Energie der Rotation  $\frac{p^2}{2\mu r^2}$  addiert (wo

p das Impulsmoment,  $\mu$ - die reduzierte Molekülmasse, r- die Atomkernentfernung bedeuten). Mit Rücksicht auf die Auswahlregel kann der Übergang von einem Elektronenzustand in einen anderen nur bei Einhaltung einer konstanten Rotationsenergie oder bei Änderung der Rotationsquantenzahl um  $\pm$  1, was im Vergleich mit der totalen Rotationsenergie



FIG. 6

nur eine kleine Änderung bedeutet, erfolgen. Es kann also angenommen werden, dass Übergänge von der Kurve  $\alpha$  auf  $\alpha'$ , von  $\beta$ auf  $\beta'$  und von  $\gamma$  auf  $\gamma'$  stattfinden (Fig. 6).

Wenn keine Rotationen vorhanden wären, wären die Absorptionsbanden als Übergänge zwischen zwei rotationslosen Kurven gegeben. Mit steigender Temperatur wächst die Wahrscheinlichkeit, dass höhere Rotationszustände erreicht werden, es werden also Übergänge von verschiedenen Rotationszuständen möglich. Die den Übergängen entsprechenden Absorptionsbanden werden immer verwaschener.

Bei den Untersuchungen über den diffusen Charakter der Banden

wurde noch das Auftreten zweier Bandengruppen in den Spektralgebieten 3177–3129 Å und 3070–3038 Å beobachtet (Tab. 3). Die Auftretungsbedingungen dieser Banden sind dieselben, wie für Fluktuationsbanden – sie können also schon bei 570°C beobachtet werden und treten mit steigender Temperatur ausgeprägter hervor. Diese Banden wurden von MOHLER und MOORE erhalten, JABŁOŃSKI beobachtete nur eine Bande bei 3178 Å. Die Ergebnisse der Ausmessung der Banden von MOHLER und MOORE und vom Verfasser stimmen ziemlich gut miteinander überein. Die Bandengruppe 3177-3129 Å, die wir mit Ia bezeichnen werden, kann man dem in Atomen verbotenen Übergang des Moleküls vom Normalzustand

### Tabelle 3

Die Bandengruppen 3177 Å- 3129 Å (Ia) und 3070 Å- 3038 Å (Ib)

L.Z.	MOHLE	R und MO	ORE	Ve	rfasse	r
	Y	×	Δv	λ	*	72
1 21 33 44 15 66	3177,3 3170,3 3160,7 3149,6 3141	31464 31534 31629 31741 31828	70 95 112 87	3176.6 3163.5 3153.3 3148.0 3140.1 3129.5	31430 31561 31652 31766 31846 31954	81 101 104 80 88
1 2 3 4 5 6 7 8 9	3071.2 3065.6 3058.6 3052.3 3046.0 3040.0 3034.5 3028.7 3023	32551 32611 32685 32752 32820 32885 32945 33008 33070	60 74 67 63 65 60 63 62	3069.5 3063.6 2057.3 3051.0 3044.6 3033.4	32579 32641 32709 32776 32845 32912	62 68 67 69 67

1 S zum Zustand 2  ${}^{3}P_{2}$  zuordnen. Der Gruppe Ib dagegen entspricht kein Übergang in dem vom FINKELNBURG (7) angegebenen Potentialkurvenschema.

Ausser der erwähnten Banden erhielt Verfasser noch zwei neue Bandengruppen in den Bereichen 3070-2978 Å (IIa) und  $2870-28\infty$  Å (IIb), (Tabelle 4). Diese Gruppen setzen sich aus 19, bzw. 17 Banden zusammen, wobei die Wellenzahldifferenz zwischen den benachbarten Banden einer Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist und für die Gruppe IIa und IIb entsprechend  $56 \text{ cm}^{-1}$  und  $52 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die Banden wurden bei 588 und  $615^{\circ}C$  und bei 46 und 70 mm Hg Druck erhalten.

Diese Banden wurden früher nicht beobachtet und ihre Deutung stösst auf Schwierigkeiten, da es in dem bisher angenommen Potentialkurvensystem keine entsprechenden Übergänge gibt.

# Tabelle 4

Die Bandengruppen 3070 Å-2978 Å (IIa) und 2870 Å-2800 Å (IIb)

L. Z.	Die	Gruppe II	a	L. Z.	Die	Gruppe II	ь
	λ	v	Δν		λ	y	Δν
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19	3070,2 3063.4 3058.3 3053.0 3047.9 3042.4 3036.9 3032.5 3027.2 3022.0 3017.3 3012.3 3006.9 3001.7 2997.1 2997.1 2987.1 2982.8 2977.9	32571 32644 32698 32755 32809 32869 32928 32976 33034 33091 33143 33197 33257 33314 33366 33424 33366 33424 33477 33526 33581	<ul> <li>73</li> <li>54</li> <li>57</li> <li>54</li> <li>60</li> <li>59</li> <li>48</li> <li>58</li> <li>57</li> <li>52</li> <li>54</li> <li>60</li> <li>57</li> <li>52</li> <li>54</li> <li>60</li> <li>57</li> <li>52</li> <li>58</li> <li>53</li> <li>49</li> <li>55</li> </ul>	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17	2868.6 2864.3 2855.6 2851.5 2847.1 2842.9 2838.4 2834.1 2830.1 2825.6 2821.6 2817.4 2813.3 2809.2 2805.3 2801.4	34860 34913 34964 35019 35069 35123 35175 35231 35284 35334 35341 35441 35494 35545° 35597 35647 35696	53 51 55 50 54 52 56 53 50 57 50 53 51 52 50 49

Die Gruppe IIa ist nicht mit den im gleichen Spektralbereich gelegenen Banden der Gruppe Ib identisch, da ihr Charakter völlig verschieden ist. Die Gruppe IIa tritt nämlich mit der Gruppe IIb gleichzeitig auf, während das Erscheinen der Gruppe Ib mit der Gruppe Ia im Zusammenhang steht, ausserdem sind die Banden der Gruppe Ib weiter voneinander entfernt ( $\Delta v = 66 \text{ cm}^{-1}$ ) als die der Gruppe IIa ( $\Delta v = 56 \text{ cm}^{-1}$ Auch tritt ein Unterschied in der Intensitätsverteilung der Banden auf: während nämlich in der Gruppe Ib die erste Bande sehr stark ist und die nächsten ziemlich schnell an Intensität abnehmen, ist die Intensität in der Gruppe IIa gleichmässig verteilt.

Es drängt sich die Annahme auf, dass die Banden IIa und IIb nicht reinem Cd zuzuschreiben sind, sondern ihr Entstehen Beimengungen von Fremdgasen verdanken. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, dass infolge der langandauernden Erhitzung des Quarzrohres Wasserstoff aus dem Wasserdampf der Luft in das Gefäss hineindiffundierte. Zusammenfassend kann Folgendes gesagt werden.

- 1. Es konnte keine Verschiebung der Banden mit zunehmender Temperatur beobachtet werden.
- 2. Es wurde eine Zunahme der Verwaschenheit mit steigender Temperatur festgestellt; diese Erscheinung steht mit der Rotationsenergie der Moleküle im Zusammenhang.
- 3. Das Auftreten der Bandengruppen 3177-3129 Å und 3070-3038 Å wurde bestätigt.
- 4. Es wurde das Auftreten der Bandengruppen 3070–2978 Å und 2870–2800 Å festgestellt, die wahrscheinlich Beimengungen von Wasserstoff zuzuschreiben sind.

Herrn Prof. Dr S. PIEŃKOWSKI spreche ich für die Anvertrauung des Themas und die während der Ausführung dieser Arbeit erteilten wertvollen Ratschläge meinen wärmsten Dank aus.

Ich danke ebenfalls Herrn Doz. Dr KAPUŚCIŃSKI und Herrn Mgr L. SOSNOWSKI für das Interesse an dieser Arbeit.

### Streszczenie

W celu wykrycia wpływu temperatury na absorpcję pary kadmu badano pasma absorpcyjne w nadfiolecie, a zwłaszcza stopień rozmycia pasm fluktuacyjnych (2800—2590 Å) w przedziale temperatur 580—870°C. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury przy stałym ciśnieniu pary wzrasta stopień rozmycia tych pasm, co wiąże się ze zwiększoną energią rotacyjną cząsteczek.

Po za potwierdzeniem występowania dwóch grup pasemek w okolicy 3170 Å i 3070 Å, które to grupy były znane już przedtem, stwierdzono występowanie dwóch nowych grup w obszarach 3072–2977 Å i 2840–2800 Å, których pochodzenie nie zostało ustalone.

#### Literaturverzeichnis

- 1. FINKENBURG, W.: ZS. f. Phys. 96, 714 (1935).
- 2. FOGLER, M. F. and RODEBUSH, W. H.: J. Am. Chem. Soc. 45, 2080 (1923).
- 3. JABLOŃSKI, A.: C. R. de la Soc. Pol. de Phys. 3, 357 (1928).
- 4. KUHN, H. und FREUDENBERG, K.: ZS. f. Phys. 76, 38 (1932).
- 5. MOHLER, F. L. and MOORE, H. R.: Journ. Opt. Soc. 15, 74 (1927).
- 6. MROZOWSKI, S.: ZS. f. Phys. 87, 340 (1934).
- 7. OLDENBERG, O.: ZS. f. Phys. 56, 563 (1929).
- 8. ŚWIĘTOSŁAWSKA, J.: Acta Phys. Pol. 3, 261 (1934).
- 9. Tables Annuelles Intern. de Const. 6, 149 (1927).

# Über den Mechanismus der Wasserstoffdurchdringung durch Quecksilber

# O mechanizmie przenikania wodoru przez rłęć

# Von J. NIKLIBORC, 2. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule in Lwów (Lemberg)

#### (Eingegangen am 25. April 1938)

Der Mechanismus der Wasserstoffdurchdringung durch eine Quecksilbersäule während der Glimmentladung zwischen Hg-Elektroden in Hg-Dampf und  $H_2$  ist näher untersucht worden und es wurden geeignetste Versuchsbedingungen gefunden.

Es konnte festgestellt werden, dass das schnelle Durchdringen der Hg-Säule nicht auf Oberflächendiffusion, sondern auf Volumendiffusion beruht. Infolge der Konvektionsströmungen im flüssigen Quecksilber kann die scheinbare Diffusionsgeschwindigkeit erhebliche Grösse annehmen und hängt hauptsächlich von der Art der Heizung der Quecksilbersäule ab. Es wird ein optischer sowie ein elektrolytischer Versuch beschrieben. Die Diskussion der Versuchsergebnisse hat zur Annahme geführt, dass beim beschriebenen Vorgang wahrscheinlich eine Auflösung des während der Entladung sich bildenden Quecksilberhydrids stattfindet. Ein genaueres Bild des Mechanismus wurde entworfen, und einige Erwägungen über die während der Elektrolyse auftretende Überspannung angestellt.

§1. Unter den aktuellen Problemen der heutigen Physik ist die Eigenschaft des Wasserstoffes, einige Metalle zu durchdringen, von so grosser Bedeutung, dass sie schon vielfach das Ziel von Untersuchungen war. Es wurden in dieser Hinsicht meistens Palladium, Eisen, auch Kupfer, und gewisse Legierungen untersucht. Die von Cz. RECZYŃSKI und B. SKORO-BOHATYJ (21) angestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass durchaus Möglichkeiten für die Wasserstoffdurchdringung einer Quecksilbersäule vorhanden sind. Nach B. SKOROBOHATYJ (23) hat das Brennen eines Quecksilberbogens bei etwa 50 mm Hg Dampfdruck in Anwesenheit von Wasserstoff das vollständige Aufzehren des Wasserstoffes in kurzer Zeit zur Folge. Die oben zitierten Verfasser haben genauere Untersuchungen mit Hilfe einer Quecksilberlampe, deren Elektrode mit einer Abzweigung zum MACLEODschen Manometer versehen war, durchgeführt. Durch die Abzweigung wurde der Entladungsraum vom MACLEODschen Manometer mittels einer Quecksilbersäule getrennt und diese zugleich als Grobmanometer zur Messung des Hg-Dampfdruckes benutzt. Der Entladungsraum wurde vor dem Entzünden des Bogens mit Wasserstoff gefüllt. Die Verfasser stellten fest, dass der Wasserstoff aus dem Entladungsraume sofort nach Entzündung des Quecksilberbogens zu entweichen begann, und in wenigen Minuten in dem Manometerraum erschien.



FIG. I

Zur Klärung des Vorganges erwogen die Verfasser zwei Möglichkeiten. Die erste besteht darin, dass es sich um ein während der Entladung gebildetes Quecksilberhydrid handelt, das durch das Quecksilber diffundiert und sich an den Glaswänden in Wasserstoff und Quecksilber zerlegt, nämlich dort, wo sich die Hg-Oberfläche zwischen der Glaswand und dem Quecksilber mit Gasbläschen bedeckt. Dieser Vorgang ist nach Ansicht der zitierten Verfasser wegen der zu grossen Diffusionsgeschwindigkeit wenig wahrscheinlich.

Die zweite Möglichkeit beruht darauf, dass der atomare Wasserstoff als "zweidimensionales Gas" zwischen dem Glase und dem Quecksilber wandert, sich, besonders an den Abzweig- und Lötstellen, zu Molekülen rekombiniert, und sichtbare Gasbläschen bildet.

§2. Zur näheren Klärung dieser Erscheinung wurde die in Fig. 1 dargestellte Quarzlampe konstruiert. Bei der Konstruktion der Lampe war Verfasser bestrebt die Untersuchungsbedingungen nach Möglichkeit so zu gestalten, dass die untersuchte Erscheinung langsam, annähernd stationär verläuft. Mit Rücksicht darauf wurde der Entladungsraum *ER* ziemlich gross gewählt (ca 50 cm<sup>8</sup>) und mit ziemlich hohem Anfangsdruck des Wasserstoffes (5–10 mm Hg) beschickt. Die Leitung *L* führte zu einer Hochvakuumapparatur, die im wesentlichen aus einer Diffusionspumpe, einem MACLEOD-Manometer und den Gasvorratsräumen bestand. Der benutzte reine Wasserstoff wurde von Griesogen, Frankfurt a. M., bezogen; eine zusätzliche Reinigung wurde nicht vorgenommen. Die Höhe der Entladungsraumsperrsäule QS konnte durch Druckänderung im Behälter F beliebig eingestellt werden.

§3. Zuerst wurden die Bedingungen für eine kleine Durchdringungsgeschwindigkeit gefunden, da dadurch ein bequemes Verfolgen der Erscheinung sichergestellt wurde. Es hat sich herausgestellt, dass sich die mit kleiner Stromstärke gespeiste Glimmentladung zu diesem Zwecke gut eignet. Die Stromstärke betrug gewöhnlich 10 MA, als Spannungsquelle diente ein Röhrengleichrichter (3000 V). Ein überaus wichtiger Versuchsparameter ist die Temperatur. Leider sind eigentlich zwei Parameter—die Temperatur der Hg-Säule (und der Gasphase) und die Hg-Dampfdichte—vorhanden, die nicht zu trennen waren, was bei der Deutung der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

Bei allen quantitativen Diffusionsuntersuchungen stellt bekanntlich die sowohl zeitliche, als auch räumliche, Konstanz der Temperatur eine wichtige Bedingung, da sonst thermische Konvektionsströmungen stattfinden. Vorausgesetzt, dass sich im vorliegenden Falle um ein Diffusionsprozess handelt, bereiten die Versuche, die Durchdringungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch eine Hg-Säule quantitativ zu bestimmen, erhebliche Schwierigkeiten. Die Erfüllung der Bedingung, dass die Temperatur konstant bleibt, war überhaupt undurchführbar, da die gewöhnlich als Elektrode dienende Hg-Säule QS die während der Entladung entwickelte Elektroden - (Kathodenoder Anoden-) Wärme aufnahm, was natürlich Anlass zur Bildung von Konvektionsströmungen im Quecksilber war. Um diese so weit wie möglich zu unterdrücken, wurde besonders darauf geachtet, dass der Temperaturgradient in der Hg-Säule in Richtung von oben nach unten verlief, denn so wurde ein günstiger Dichtegradient geschaffen. Ohne Zusatzheizung der Hg-Säule wurde diese Bedingung in der ersten groben Näherung von alleine erfüllt (besonders wenn die Hg-Säule überhaupt nicht in den Stromkreis eigenschaltet war), übrigens nur solange, bis sich die Entladungsraumsperrsäule QS bis zur Höhe  $_{n}h^{n}$  (Fig. 1, H), d. h., bis auf etwa 2,5 cm erwärmte. Als aber die von der Oberfläche um die Strecke  $_{n}h^{n}$  entfernte Schicht sich der guten Wärmeleitfähigkeit wegen auf eine höhere Temperatur als die der Umgebung erwärmte, setzten natürlich im rechten Arm (L) der Hg-Säule (Fig, 1, II) Strömungen ein, die den eventuellen Diffusionsprozess "befördern" mussten.

5

5

R

ź

k

2

k

ż

Die ohne Zusatzheizung vorgenommenen Versuche wurden auf folgende Weise durchgeführt. Vor der Gasfüllung wurde die Lampe, bei gleichzeitigem Auspumpen mit der Diffusionspumpe, mit dem BUNSENbrenner ausgeheizt und das Quecksilber durch mehrmaliges Erwärmen von Gasresten befreit. Nachdem nun ein Teil des Wasserstoffes eingelassen und der Entladungsraum mittels der Quecksilbersäule QS von der übrigen Apparatur abgesperrt wurde, wurde letztere nochmals ausgepumpt. Der besseren Kontrolle wegen konnte der Hauptteil der Apparatur durch Drehung des Hahnes Ha von den übrigen Glasrohrleitungen abgesperrt und danach der Druck des aus dem Entladungsraume entweichenden Gases mit einem kleinen (drehbaren) MACLEOD-Manometer (Fig. II, 2) gemessen werden. Die Grobmessung des Druckes in der Lampe erfolgte durch gewöhnliches Ablesen der Höhendifferenz "H".

Nachdem das Temperaturgleichgewicht erreicht war, wurde die Entladung gezündet und die Stromstärke einreguliert. Nach einiger Zeit (s. u.) machten sich auf der Oberfläche der Quecksilbersäule zwischen dem Quecksilber und dem Quarzglas, besonders an der Biegung *B*, kleine Gasbläschen bemerkbar, die immer grösser wurden; gleichzeitig stieg der Gasdruck im Manometer an.

Die Hg-Säule QS wurde auf drei Arten angewandt und zwar als Anode, Kathode und nur als Entladeraumsperre. In letzterem Falle wurde die Entladung zwischen den Hg-Säulen 1 und 3 gezündet.

Es stellte sich heraus, dass die Erscheinung beobachtet werden konnte sowohl wenn QS als Kathode, wie auch wenn sie als Anode diente. Bei der Schaltung als Kathode konnten die ersten kleinen Gasbläschen auf der Durchbiegung B etwa eine halbe Stunde nach der Zündung beobachtet werden. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Zeitwerte war nicht befriedigend. Nach den in §4 besprochenen Ergebnissen steht das damit im Zusammenhang, dass bei diesen Versuchen sicher die Strömungen eine Rolle gespielt haben. Ein ähnlicher Verlauf ergab sich als die Hg-Säule als Anode in den Stromkreis eingeschaltet war, obgleich dann die Elektrodenwärme kleiner ist. Wie oben gesagt, sind diese Ergebnisse quantitativ überhaupt nicht zu werten.

Vom Standpunkte der Temperaturgleichmässigkeit gestalten sich die Versuche am zuverlässigsten, wenn die Hg-Säule 2 nicht als Elektrode fungiert. Freilich muss auch bei dieser Verwendungsart der Säule mit der Zustrahlung seitens der Entladung gerechnet werden, doch kann deren Einfluss näherungsweise vernachlässigt werden. Als störender Umstand ist weiter die Kondensation des Hg-Dampfes auf der Oberfläche der Säule zu nennen. Der Versuch hat ergeben, dass nach etwa 70 Stunden ununterbrochener Entladungen die ersten kleinen Gasmengen durch Druckmessungen (mit dem kleinen MACLEOD-Manometer) in dem Apparaturteile L nachgewiesen werden konnten. Die gemessene Zeit ist also von ganz anderer Grössenordnung als die Zeiten, die bei Verwendung der Säule OS als Elektrode erhalten wurden. Neben der oben erwähnten besseren Temperaturgleichmässigkeit der Säule ist als Ursache dieser Differenz noch zu beachten, dass die Temperatur der Säule niedriger war und möglicherweise ist dies im Mechanismus der Erscheinung selbst begründet (s. u.). Der Vollständigkeit wegen muss zu dem Gesagten noch hinzugefügt werden. dass die erhaltene Zahl nicht nur von der Säulenlänge (etwa 7 cm), sondern auch noch von der Genauigkeit der Druckmessung abhängig ist. Ein weiteres Parameter stellt vielleicht die Entfernung der OS-Oberfläche von der Entladungsstrecke dar. Diese Entfernung variierte wegen der Kondensation des Hg-Dampfes auf der QS-Oberfläche während der Versuchsdauer im Sinne der Verkleinerung dieses Abstandes: der Säulenlängezuwachs betrug etwa 3 mm.

§4. Die kurze Zeitdauer, in der sich nach Zündung der Entladung auf der Hg-Oberfläche, besonders an der Biegung B, die ersten Gasbläschen bemerkbar machen, weist darauf hin, dass hier möglicherweise die von Cz. RECZYŃSKI und B. SKOROBOHATYJ (21) vermutete schnell verlaufende Oberflächenwanderung auftritt.

Um zwischen den beiden Möglichkeiten, der Oberflächen- und der Volumendiffusion, zu entscheiden, wurde längs der Achse des Quarzrohres, auf die aus Fig. 1 ohne weiteres ersichtliche Weise, ein 30 cm langes Rohr (IR) eingeführt. Nach kurzer Brenndauer der Lampe, als die Biegungsstelle bereits mit Bläschen bedeckt war, wurde die Entladung untergebrochen und die Säule QS gesenkt um so das Innenrohr zum Vorschein zu bringen; aus dem Rohr IR konnte natürlich das Quecksilber nicht herabfliessen. Zwischen den Innenwänden des Innenrohres und dem Quecksilber konnten fast immer Gasbläschen bemerkt werden, obwohl es unmöglich erscheint, dass das eventuell längs der Oberfläche kriechende Gas in dieser Zeit (manchmal 2-3 Minuten) die zweifache Länge der Röhre IR durchwandern konnte. Daraus folgt, dass es sich im gegebenen Falle nicht um eine Oberflächen- sondern um eine Volumendiffusion handelt. Die scheinbar so hohe Diffusionsgeschwindigkeit ist also auf Konvektionsströmungen zurückzuführen.

2

ě.

ŋį,

è

2

ii.

8

Wenn dieser Schluss stichhaltig ist, so muss die scheinbare Diffusionsgeschwindigkeit von der Art der Erwärmung der Quecksilbersäule abhängen, da die Strömungen davon abhängig sind. Es wurde deswegen eine Reihe von Versuchen mit zwei wesentlich verschiedenen Zusatzheizungen ausgeführt. Die erste Heizung bestand aus einem elektrischen Ofen (EO, Fig. 1) in einem Asbestschutz, dessen Windungen so getroffen waren, dass die Windungsdichte von oben nach unten zu abnahm. Die Dichteschichtungen in der Säule QS waren also so beschaffen, dass sie den Konvektionsströmungen entgegenwirkten. Die zweite Heizung beruhte auf der Verwendung eines Gasofens (GO, Fig. 1), dessen Flämmchen etwas zur Röhrenachse geneigt waren. Auf diese Weise sind die Bedingungen geschaffen worden, die die Strömungen begünstigten. Die unter Verwendung beider Heizsysteme durchgeführten Untersuchungen haben die vermutete Abhängigkeit durchaus bestätigt.

Wird nämlich, unter Verwendung der ersten Heizungsmethode, die Temperatur erreicht, der ein Dampfdruck von etwa 25 mm Hg in der Lampe entspricht und dann die Glimmentladung gezündet, so erscheinen die ersten kleinen Bläschen an der Biegungsstelle etwa nach einer halben Stunde. Bei Anwendung der zweiten Methode macht sich schon 1 bis 2 Minuten nach der Zündung eine starke Gasbeladung, die noch in 8-10 cm Abstand von der QS-Oberfläche zu sehen ist, bemerkbar. Gleichzeitig kann eine sehr rasche Druckzunahme in dem von dem Entladungsraum durch die Säule QS abgetrennten Teile der Apparatur verfolgt werden. Bei Verwendung der Gasheizung kann in einer Stunde etwa die Hälfte des am Anfang vorhandenen Vorrats an  $H_2$  durch die Säule hindurchgetrieben werden. Ob auf diese Weise eine Trennung der Wasserstoffisotope möglich ist, ist bisher nicht untersucht worden; diesbezügliche Versuche sind im Gange. Ebenso wird die Möglichkeit der Abtrennung des Wasserstoffes vom Gasgemisch nach dieser Methode näher untersucht.

Bei Verwendung der Säule QS als Elektrode wurde entweder der in Quecksilber eingetauchte Eisenstab  $S_1$ , oder der Invarschliff  $S_2$ , oder auch beide zugleich benutzt. Auf diese Weise bestand die Möglichkeit den durch die Säule hindurchfliessenden Strom verschiedenlich einzustellen und zu prüfen, ob sich ein Einfluss auf die Gasbeladung des Innen- und Aussenrohres bemerkbar macht. Es konnte festgestellt werden, dass sich in den Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit kein Einfluss der Schaltungsart bemerkbar gemacht hat.

§5. Der Mechanismus der Erscheinung ist natürlich trotz der in §4

gefällten Entscheidung zwischen Volumen- und Oberflächendiffusion, noch nicht restlos geklärt worden. Zwecks weiterer Klärung des Vorganges hat Verfasser den Versuch von FRANCK und CARIO (6) in gezigneter Weise angewandt. Es handelt sich dabei bekanntlich um die Bildung von atomarem Wasserstoff bei Bestrahlung eines Gasgemisches von  $H_2$  und Hg-Dampf (der Hg-Dampfdruck entspricht einer Temperatur von etwa 40°C) mit der Hg-Resonanzlinie 2537Å. Verfasser hat demzufolge das in der Lampe eingeschlossene Gas bei etwa 50°C intensiv mit der nicht selbstumgekehrten Resonanzlinie belichtet und untersucht, ob sich dabei ein Durchdringungseffekt bemerkbar macht. Obgleich der Lichtbogen ununterbrochen 70 Stunden lang leuchtete, fiel das Resultat negativ aus—jedenfalls unter der Grenze der angewandten Messgenauigkeit.

Wenn jetzt ein Deutungsversuch vorgenommen werden soll, so sei hervorgehoben, dass es sich eigentlich um eine Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten handelt.

Unter Berücksichtigung des über die Durchdringung beider Elektroden in §3 Gesagten, wird sich wohl das Vorhandensein von geladenen Teilchen, die auf die Elektroden aufprallen, zur Deutung des Mechanismus wenig eignen. Obwohl das Entstehen negativer H-Ionen feststeht (2, 25)scheint doch ihre Ausbeute zu klein zu sein, um das Durchdringen durch die Anode zu erklären. Mit dem endgültigen Ausschliessen dieser Annahme muss bis zur Auswertung der quantitativen Messungen der Ausbeute gewartet werden. Es ist bekannt (7), dass sich während der Entladung in Gegenwart von Wasserstoff und Hg-Dampf Wasserstoffhydrid bildet; natürlich ist auch atomarer Wasserstoff vorhanden. Die nächstliegende Annahme scheint also die zu sein, dass entweder eine besondere Eigenschaft des atomaren Wasserstoffes auftritt, oder, dass die Erscheinung auf die Bildung eines Hydrids zurückzuführen ist, das in das flüssige Quecksilber eindringt.

Beide Möglichkeiten sollen einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Neben der oben erwähnten Bildungsart des Hydrids hat BON-HÖFFER (5) beobachtet, dass Quecksilberhydrid entsteht, wenn man den in der Glimmentladung aktivierten Wasserstoff über flüssiges Quecksilber streichen lässt. Nähere Untersuchungen haben BONHÖFFER zu der Annahme geführt, dass in diesem Falle eine heterogene Reaktion stattfindet. Ausserdem ist festgestellt worden, dass sich ein Hydrid bildet, wenn die Hg-Atome unter geeigneten Bedingungen optisch in einen Anregungszustand versetzt werden. Wird nämlich (10) ein Quarzgefäss, das ausser Hg-Dampf entweder einige mm Wasserstoff enthält, mit einer Hg-Resonanzlampe bestrahlt, so können HgH-Banden beobachtet werden, die infolge der sensibilisierten Fluoreszenz auftreten. Der Stickstoffzusatz dient hier nur zur "Umlagerung", es werden nämlich (8, 16, 26) die Hg-Atome mittels der Resonanzstrahlung 2537Å in den instabilen Zustand 2  ${}^{8}P_{1}$  versetzt und dann durch Stösse zweiter Art mit den Stickstoffmolekeln in den metastabilen Zustand 2  ${}^{8}P_{0}$ , von erheblich grösserer mittlerer Lebensdauer (Grössenordnung 10<sup>-3</sup> Sek.), übergeführt. GAVIOLA und WOOD sehen eine genügende Konzentration der 2  ${}^{8}P_{0}$  Hg-Atome als Bedingung für das Auftreten der HgH-Bandenfluoreszenz an und schlagen folgenden Mechanismus vor:

Varia Varia

Souther In

Ha

101 ES

1 0 - 10 H

100

「下日

letile.

220

ht i

iet to

1

edi

ゴロ

10

ik

ş

$$\begin{aligned} Hg' + H_2 &= Hg + 2H; \\ Hg' + H &= HgH'; \\ HgH' &= Hg + H + hv. \end{aligned}$$

BEUTLER und RABINOWITSCH (3, 22) machen gegen diese Interpretation Einwände und schlagen einen anderen Mechanismus vor, der nach ihrer Meinung besser den Tatsachen entspricht:

$$Hg' + H_2 = HgH + H;$$
  
 $HgH + Hg' = HgH' + Hg;$   
 $HgH' = Hg + H + hv.$ 

Ob der eine oder der andere Standpunkt richtig ist, oder ob im Zusammenhang mit den Arbeiten von PRINGSHEIM und SALTMARSH (19), wie auch von MROZOWSKI (17), über die Hg-Molekülanregung ein neuer Gesichtspunkt in die Deutung des Mechanismus einzuführen ist, soll hier nicht erörtert werden. Es sei nur noch erwähnt, dass nach Lord RAYLEIGH (20) die Art, auf welche die Photoanregung stattfindet (ob mit der selbstumgekehrten oder mit der nicht selbstumgekehrten Resonanzlinie), von grosser Wichtigkeit ist. Einzelheiten sind der Originalliteratur zu entnehmen (14).

Wie gestalten sich nun die Verhältnisse ohne Zusatz der "umlagernden" Gase? Die Zusammenstösse der  $2 {}^{3}P_{1} Hg$ -Atome mit  $H_{2}$  sind von STUART (24) untersucht worden. Er beobachtete eine Auslöschung der Hg-Resonanzfluoreszenz durch Wasserstoffzusatz und stellte für 0,2 mm H<sub>2</sub>-Zusatz eine Abschwächung der Intensität auf den halben Vakuumbetrag fest.

Es ist wahrscheinlich, dass sich auch unter diesen Bedingungen HgHbildet, was energetisch durchaus möglich ist. Dann wären also im Resonanzrohr während des Bestrahlungsversuches neben den in der Gasphase unstabilen HgH-Molekeln noch die ziemlich langlebigen H-Atome vorhanden. Auf Grund energetischer Erwägungen haben jedoch BEUTLER und RABINOWITSCH (3) die Vermutung ausgesprochen, dass bei den Zusammenstössen der  $2^{3}P_{0}$  Hg-Atome mit  $H_{2}$  überwiegend HgH gebildet wird, durch  $2^{3}P_{1}$  Hg-Stösse dagegen neben der Entstehung von HgH eine stärkere Dissoziation des  $H_2$  stattfindet. Wenn diese Auffassung richtig ist, dürfte im Resonanzrohr des Verfassers eine grössere Konzentration der langlebigen (4) und beweglichen Wasserstoffatome im Vergleich zum Hydrid vorhanden sein. Die erfolglos gebliebene Bestrahlung scheint, genügende Messgenauigkeit vorausgesetzt, eher darauf hinzuweisen, dass das Eindringen in das Quecksilber nicht dem atomaren Wasserstoff zuzuschreiben ist.

Will man das Verhalten des Wasserstoffes im Entladungsrohr mit der Einwirkung des Hydrids erklären, so muss erwartet werden, dass sich die Reaktion in der Umgebung der Elektroden oder sogar an den Elektroden selbst abspielt. Das ist durchaus möglich, weil ein grosser Teil der angelegten Spannung dort verbraucht wird und dadurch günstige Aktivationsverhältnisse geschaffen werden. Tatsächlich ist nach DZIEDZICKI (9) der Dunkelraum an der Kathode der Ort der stärksten HgH-Bildung.

Wenn die BONHÖFFERsche (5) Auffassung richtig ist, kann die Vermutung ausgesprochen werden, dass nicht nur neben, sondern sogar an den Elektroden eine Reaktion während der Entladung zustande kommt.

Es kann jedoch nicht verschwiegen werden, dass die Annahme, dass die HgH-Moleküle die Eigentümlichkeit aufweisen in Quecksilber einzudringen, auf Schwierigkeiten stösst. Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft ist das HgH-Molekül als sehr unstabiles Gebilde (11, 13, 15) von kurzer Lebensdauer anzusehen. Ein Ausweg lässt sich vielleicht durch die Annahme finden, dass den im flüssigen Quecksilber gelösten HgH-Molekülen eine grössere Beständigkeit zuzuschreiben ist als denen in der Gasphase. Übrigens kann die Gasbeladung der Hg-Oberfläche durch die Vorstellung



gedeutet werden, dass das Hydrid im Quecksilber teilweise oder vollständig zerfällt und die entwickelten Wasserstoffatome in Richtung des Konzenzentrationsabfalls diffundieren. Ein Teil der Atome rekombiniert zu Molekülen und nach Erreichung eines bestimmten Sättigungszustandes wird der Überschuss in Form von Gasbläschen an den Gefässwänden ausgeschieden. Bei dieser Auffassung wird dem HgH eigentlich nur eine Art katalytischer Wirkung zugeschrieben, die darauf beruht, dass der Wasserstoff aus der Gasphase in das Quecksilber übergeführt wird.

§6. In der Bestrebung, eine breitere Unterlage für die Interpretation zu gewinnen, sind noch einige elektrolytische Versuche ausgeführt worden.

Um ein den Gasentladungsverhältnissen entsprechendes elektrolytisches Analogon zu schaf-

FIG. 2

fen, wurde die in Fig. 2 dargestellte Anordnung verwendet. Die Anode und die Stromzuführung zum Quecksilber (K oder K') bestanden aus Platin, die benutzte  $H_2SO_4$ -Lösung war normal, der Abstand "d" betrug etwa 1-2 mm, die Stromstärke 5 MA, der Kathodendurchmesser war 3 cm.

Es ist bekannt, dass sich während der Elektrolyse auf der Hg-Kathode Wasserstoff entwickelt. Trotzdem die Elektrolyse bei Zimmertemperatur über 80 Stunden dauerte, wurde nach dem Zerbrechen des Auslaufes A, zum Zwecke der Befreiung des Aussengefässes von Quecksilber und der  $H_2SO_4$ -Lösung, kein einziges Bläschen zwischen der Glaswand des Innenbehälters und dem Quecksilber beobachtet. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem von BAARS und KAYSER (1) bei der Untersuchung der Überspannung erhaltenen überein, wonach die während der Elektrolyse auf der Quecksilberkathode entwickelten  $H_2$ -Mengen (volumenometrisch gemessen) bis zu den niedrigsten Stromdichten dem FARADAYschen Gesetze folgen.

Leider sind die sich in der Grenzschicht des Hg-Elektrolyts während der Elektrolyseabspielenden Vorgänge bis heute noch nicht so genügend geklärt worden, um eine einfache Deutung zuzulassen. Diese Grenzschicht bildet die eigentliche Grundlage für das Vorhandensein der Überspannung und ist oft Gegenstand von Untersuchung gewesen. Es soll hier auf die diesbezüglichen verschiedenen Hypothesen (12) nicht näher eingegangen werden. Manche Verfasser glauben die Überspannung durch die Annahme einer Hydridbildung deuten zu können. PLOUM (18) hat gefunden, dass ein Zusatz von Quecksilberionen die elektrolytische Aufladung des Eisens mit Wasserstoff katalytisch beeinflusst und schreibt das dem Quecksilberhydrid zu. Wenn man nun annimmt, dass der Mechanismus des Eindringens von Wasserstoff in Quecksilber während der Gasentladung der HgH-Bildung zuzuschreiben ist, so wäre das Ergebnis des elektrolytischen Versuches des Verfassers, wie auch das von BAARS und KAYSER (1), mit der Annahme einer HgH-Bildung auf der Grenzfläche während der Elektrolyse, wegen Löslichkeit des HgH im flüssigen Quecksilber, nicht gut zu vereinbaren. Das bisherige Versuchsmaterial lässt jedoch keine Stellungnahme bezüglich der anderen Erklärungsmöglichkeiten der Grenzschichtstruktur zu. Vielleicht ist die Hoffnung berechtigt, dass das weitere Verfolgen der Entladungsvorgänge auch hinsichtlich des anscheinend ziemlich weit liegenden Problems der Überspannung zu nützlichen Resultaten führen kann.

Abschliessend soll noch bemerkt werden, dass der mit der untersuchten Erscheinung verbundene Fragenkomplex noch nicht als endgültig geklärt anzusehen ist und weiterer Experimentalarbeit bedarf.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. Z. KLEMENSIEWICZ sowohl für die fördernden Diskussionen und Ratschläge, wie auch für das Interesse an dieser Arbeit herzlichst danken.

#### J. Nikliborc

#### Streszczenie

Badano mechanizm przenikania wodoru przez słup rtęci podczas rozładowania jarzeniowego między elektrodami rtęciowymi w atmosferze pary rtęci i wodoru.

Okazało się, że przebieg procesu przenikania polega na dyfuzji objętościowej (a nie powierzchniowej), a pozornie wielka szybkość dyfuzji polega na powstawaniu w rtęci prądów konwekcyjnych, spowodowanych nierównomiernością temperatury. Opisano pewne próby optyczne i elektrolityczne. Przeprowadzono dyskusję wyników i spośród różnych możliwych interpretacyj przyjęto jako najprawdopodobniejszą tę, że tworzący się podczas rozładowania elektrycznego wodorek rtęci rozpuszcza się w rtęci; pogląd ten został rozwinięty w szczegółach. Omówiono również pewne wnioski, dotyczące występującego podczas elektrolizy zjawiska przepięcia.

#### Literaturverzeichnis

1. BAARS, E. und KAYSER, C.: ZS. f. Elektroch. 36, 428 (1930).

- 2. BENNET, W. H. and DARBY, P. F.: Phys. Rev. 49, 97 (1936).
- 3. BEUTLER, H. und RABINOWITSCH, E.: ZS. f. phys. Ch. B, 8, 403 (1930).
- 4. BONHÖFFER, K. F.: ZS. f. phys. Chem. 113, 199 (1924).
- 5. " " " " " " 116, 391 (1925).
- 6. CARIO, G. und FRANCK, J.: ZS. f. Phys. 11, 161 (1922).
- 7. COMPTON, K. T. and TURNER, L.: Phil. Mag. 48: 360 (1924).
- 8. DONAT, K.: ZS. f. Phys. 29, 345 (1924).
- 9. DZIEDZICKI, M.: C. R. de la Soc. Pol. de Phys. 3, 207 (1928).
- 10. GAVIOLA, E. and WOOD, R. W.: Phil. Mag. 6, 1191 (1928).
- 11. GEIB, K. H. und HARTECK, P.: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 65, 1550 (1932).
- 12. Handbuch der Experimentalphysik, Band XII, Elektrochemie, 2 Teil, 206 ff (1933).
- 13. HULTHEN, E.: ZS. f. Phys. 50, 319 (1928).
- 14. KAPUŚCIŃSKI, W.: Acta Phys. Pol. 5, 39 (1936).
- 15. KLEMENZ, A. und PATAT, F.: ZS. f. phys. Chem. A, 158, 65 (1931).
- 16. LORIA, S.: Phys. Rev. 26, 573 (1925).
- 17. MROZOWSKI, S.: Acta Phys. Pol. 6, 201 (1937).
- 18. PLOUM, H.: ZS. f. Elektroch. 40, 267 (1934).
- 19. PRINGSHEIM, P. and SALTMARSH, O. D.: Proc. Roy. Soc. (A) 154, 90 (1936).
- 20. RAYLEIGH, Lord.: Proc. Roy. Soc. (A) 125, 1 (1929).
- 21. RECZYŃSKI, Cz. und SKOROBOHATYJ, B.: Acta Phys. Pol. 1, 413 (1932).
- 22. RIEKE, F. F.: Journ. of Chem. Phys. 4, 513 (1936).
- 23. SKOROBOHATYJ, B.: Acta Phys. Pol. 1, 419 (1932).
- 24. STUART, H. A.: ZS. f. Phys. 32, 262 (1925).
- 25. TÜXEN, O.: ZS. f. Phys. 103, 463 (1936).
- 26. WOOD, R. W.: Phil. Mag. 50, 774 (1925).

# Über die Polarisation der Bandenfluoreszenz einiger Metalldämpfe

O polaryzacji fluorescencji pasmowej par kilku metali

Von S. MROZOWSKI, Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef Piłsudski Universität

(Eingegangen am 2. Mai 1938)

Es wurden die Polarisationsgrade der mittels der Hg-Linie 4358 Å erregten Resonanzfluoreszenz der Tellur- und Selendämpfe visuell ermittelt und Zahlenwerte gefunden, die in völliger Übereinstimmung mit den auf Grund der Formeln von PLACZEK berechneten Werten sind.

Dass die Bandenfluoreszenz der zweiatomigen Dämpfe bei Anregung sowohl mit linear polarisiertem wie auch mit unpolarisiertem Licht bei seitlicher Beobachtung einen gewissen Polarisationsgrad aufweist, ist seit langem bekannt. Die wesentlichen Ergebnisse der in dieser Richtung bisher durchgeführten Untersuchungen wurden vom Verfasser im Photolumineszenzkongressvortrag zusammengestellt (4); dieser Bericht muss noch durch eine neuere Arbeit des Verfassers ergänzt werden (5). Bei Betrachtung der Ergebnisse ist leicht zu bemerken, dass man sich ausschliesslich mit Untersuchungen der diskontinuierlichen Bandenspektren vom Singuletttypus  $1\Sigma - 1\Sigma$  und  $1\Pi - 1\Sigma$  befasst hat, dass aber die von PLACZEK angegebene Formeln einen grösseren Geltungsbereich haben. Die Versuche, über die im Folgenden berichtet wird, wurden in der Absicht unternommen, auch andere Bandentypen zu untersuchen. Die Moleküle der sechsten Elementengruppe haben Bandenspektren, die zum Tripletttypus gehören; dies ist im Fall der O<sub>2</sub>- und S<sub>2</sub>-Moleküle aus der Analyse ihrer Bandenspektren allgemein bekannt, im Fall des Se2-Moleküls wurde dies kürzlich auf magnetischem Wege festgestellt (1). Zwar wurde von OLSSON (7) eine einfache Struktur der Bandenlinien des Seleniums gefunden, wahrscheinlich aber konnte er die dreifache Struktur der Linien wegen zu kleiner Disper-

hlen

lyton 1010

ti,

Tec.

(O)

sion seines Spektralapparates nicht auflösen. Es ist also zu vermuten, dass im Fall des  $Te_2$ -Spektrums das Bandensystem auch dem Typus  ${}^{8}\Sigma \rightarrow {}^{8}\Sigma$  angehört.

Die Polarisationsversuche wurden mit der durch die Hg-Linie 4358 Å angeregten Resonanzfluoreszenz der Te2- und Se2-Dämpfe durchgeführt. Die Fluoreszenz wurde in zugeschmolzenen Quarzgefässen beobachtet, die einige Tage unter Vakuum ausgeheizt wurden und in die reinstes Metall hineindestilliert wurde. Die Fluoreszenz wurde mit schwach konvergentem unpolarisierten Licht von einer Quecksilberbogenlampe angeregt, die eine spezielle Konstruktion hatte und zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten eingerichtet war. Es wurde die Resonanzfluoreszenz bei günstigsten Bedingungen beobachtet, d. h. für Tellur im gesättigten Dampf bei ca 600°C und für Selen im bei 350-400°C gesättigten Dampf, der bis ca 600°C überhitzt wurde (vgl. die Angaben in den Arbeiten von KESSEL (2, 3)). Der Polarisationsgrad der unter einem rechten Winkel zur Anregungsrichtung emittierten Fluoreszenz wurde auf üblichem Wege durch Kompensation der im Drehquarzkeil entstandenen Interferenzstreifen mittels einer Glasplatte ausgemessen. Die Messungen wurden ausschliesslich visuell durchgeführt. Im Fall der Tellurfluoreszenz ergaben sich keine Schwierigkeiten, weil die Fluoreszenz eine grosse Intensität hat: dagegen ist die Intensität der Seleniumfluoreszenz viel kleiner und bei visueller Beobachtung bestand die Gefahr, dass das gestreute Bogenlicht die Messergebnisse verfälschen konnte. Deshalb wurde das Gefäss aus blasenfreiem Quarz hergestellt, das erregende Lichtbündel sehr sorgfältig abgeblendet und die Messungen in völliger Dunkelheit nach längerem Ausruhen der Augen durchgeführt.

Die Resultate der vielfach wiederholten Messungen sind:  $Te_2-6,6^{\circ}/_{0}$ , Se2-6,7%. An diesen Zahlenwerten müssen Korrekturen angebracht werden, die die Nichtparalellität der Lichtstrahlen und die mehrfachen Lichtreflexionen in der Kompensationsplatte berücksichtigen. Statt entsprechende Korrekturen auf rechnerischem Wege (wie das in (4) getan wurde) zu bestimmen, wurde bei derselben Anordnung der Polarisationsgrad der sichtbaren Jodfluoreszenz ermittelt. Das Ergebnis der Messungen war 6,8%; da aber nach sorgfältigen Messungen des Verfassers und Berücksichtigung der Korrekturen im Fall der Anregung mit linear polarisiertem Lichte ein Zahlenwert von 14,6% erhalten wurde (5), so betragen für die Te2- und Se2-Dämpfe die korrigierten Polarisationsgrade bei polarisierten Anregung 14,2% und 14,4%. Diese Zahlenwerte sind mit dem theoretischen für  $\Sigma$ - $\Sigma$ -Banden auf Grund der Formeln von PLACZEK berechneten asymptotischen (für Linien von hohen Rotationsquantenzahlen) Polarisationsgrad von 14,3% in bester Übereinstimmung. Abweichungen vom letzteren Zahlenwert könnte man erwarten, wenn eine Resonanzserie mit kleiner Rotationsquantenzahl erregt sein würde. Die Intensität der Linien mit kleinen Rotationsquantenzahlen ist aber klein und da die *Hg*-Linie 4358 Å, auch wenn sie ganz schmal ist, sehr viele Resonanzserien im Tellur- und Seleniumdampf erregt (2, 3), so ist es verständlich, dass der Mittelwert des Polarisationgrades für eine ganze Gruppe der Resonanzserien angenähert dem asymptotischen Zahlenwert gleich ist (vgl. auch Fig. 2 in (4)).

20

-

h

ł,

in

25

i.

in a

1

1

.

25

à

-

à

10-107

5

12

ż

ż

đ

ź.

Es wurden auch zahlreihe Messungen beim Einschalten eines Magnetfeldes (bis 9 Kilogauss) an der Stelle, wo sich die Quecksilberbogenlampe befand, ausgeführt. Die Linie 4358 A wird infolge des ZEEMANeffektes aufgespalten und es werden andere Resonanzserien angeregt, als im feldfreien Fall (dies wurde im Fall der Tellurresonanz auf photographischem Wege bei grosser Spektrographendispersion festgestellt). Es hat sich aber ergeben, dass der Polarisationsgrad gänzlich unabhängig von der Magnetfeldstärke in beiden Fällen (Te und Se) ist. Dies ist in Anbetracht der oben gegebenen Erklärung verständlich: da viele Serien gleichzeitig angeregt werden, sind ev. nur sehr kleine Schwankungen des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke zu erwarten. Dass auch im Falle der Jodfluoreszenz der Polarisationsgrad sich als unabhängig von der Magnetfeldstärke ergeben hat (Anregung mit den WOODschen Linien 3, 4, 2, 5, 1), hat seinen Grund darin, dass allen Absorptionslinien hohe Rotationsquantenzahlen (weit von den Bandkanten liegende Linien) entsprechen.

Im Zusammenhang mit diesen Polarisationsversuchen wurde auch die Polarisation der STEUBINGschen Bande im  $Hg_2$ -Fluoreszenzspektrum bei Aluminiumfunkenanregung untersucht, weil frühere Versuche (4) nur bei Cd-und Zn-Funkenanregung durchgeführt wurden. Es war zu erwarten, dass bei sehr kurzwelligen Anregung ev. höhere Polarisationsgrade auftreten können (6). Es hat sich aber ergeben, dass bei sehr niedrigen Dampfdrucken, wenn die Fluoreszenz durch die Al-Linien 1854—1862 A erregt wird, die Intensität der STEUBINGschen Bande zu klein ist, dagegen werden bei höheren Dampfdrucken im Vergleich zu anderen Funkenanregungen keine neue Effekte beobachtet, wahrscheinlich weil die STEUBINGsche Bande hauptsächlich durch die langwelligere Al-Linie 1990Å angeregt wird.

#### Streszczenie

Zmierzono stopień polaryzacji wzbudzonej zapomocą linii rtęciowej 4358A rezonansowej fluorescencji par telluru i selenu i otrzymano wyniki zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, opartymi na wzorach PLACZKA.

#### Literaturverzeichnis

BHATNAGAR, S. S., LESSHBIM, H. and MOHAN LAL KHANNA, Nature 140, 152 (1937).
 KESSEL, W.: C. R. Soc. Pol. de Phys. 4, 183 (1929).

 <sup>n</sup>
 <sup>n</sup>

# Über das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids (MgD<sup>+</sup>)

Widmo pasmowe zjonizowanego ciężkiego wodorku magnezu

Von H. JURASZYŃSKA und M. SZULC, Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef Piłsudski Universität

(Eingegangen am 2. Mai 1938)

Es wurde des Bandensystem  ${}^{1}\Sigma^{*} \rightarrow {}^{1}\Sigma$  des ionisierten Magnesiumdeutrids untersucht. Die Rotations- und Schwingungskonstanten wurden bestimmt und mit den Konstanten des ionisierten Magnesiumhydrids verglichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids untersucht. Das Bandensystem stellt einen  ${}^{1\Sigma^{*} \rightarrow 1\Sigma}$ Übergang dar; die Analyse des entsprechenden Bandensystems im Spektrum des  $MgH^{+}$  wurde von PEARSE (9) und GUNTSCH (3,6) durchgeführt.

Das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids wurde in einer Entladungsröhre aus Quarz erzeugt. Beide Elektroden waren aus Magnesium hergestellt. Um eine grössere Konzentration der Magnesiumatome zu erhalten, wurde die Röhre in ihrer ganzen Länge mit feinen Magnesiumspänen ausgefüllt. Das elektrolytisch aus schwerem Wasser erhaltene Deuterium wurde in kleinen Mengen in die Röhre eingeführt. Für die optimale Intensität der Banden waren kleine Deuteriumdrücke bei grossen Wechselstromspannungen (ca 8000 V) günstig. Wegen des Auftretens im untersuchten Spektralgebiet des die Linienstruktur verdeckenden Deuteriumkontinuums, war dem Deuteriumdruck eine untere Grenze bei 4 mm Hg gesetzt. Bei einer Stromstärke von 0,4 Amp. brannte die Röhre sehr ruhig und bei Benutzung der Wellington X Press Platten dauerten die Belichtungen 20-30 Minuten. Da das Deuterium durch das erhitzte Magnesium chemisch gebunden wurde, war es schwierig, die günstigsten Druckverhältnisse während der Dauer einer Aufnahme aufrechtzuhalten. Durch das Ausfüllen der Röhre mit Magnesiumspänen

wurde zwar eine grosse Lichtintensität erreicht, aber es entstand dadurch der Nachteil, dass im Laufe der Zeit das Quarzglas durch das erhitzte Magnesium angegriffen wurde und infolgedessen verschiedene Teile der Röhre ausgewechselt werden mussten. Die Reinigung der Röhre musste mit grosser Vorsicht vorgenommen werden, da das gebundene Deutrid ähnliche Explosionseigenschaften wie das Hydrid hat.

Das Singulettsystem des MgD<sup>+</sup> besitzt im Spektralgebiet 3600-

Tabelle 1

Tabelle 2

Tabelle 3 Rande 26786 (20)

J	Р	R	J	P	R	J	Р	R
0			0			0		
1	38881		1	38097		1	37305	K
2	871,5	38893 K	2	087	K	2	297	
3	861	893	3	077	38110,5	3	286	37318
4	847,5	_	4	064	104	4	272,5	312
5	832	881	5	048	096	5	257	305
6	813,5	869	6		85,5	6	239,5	297
7	793	857	7	—	75,5	7	220,5	286
8	771	844	8	37989,5	61,5	8	199	272,5
9	746,5	827	9	965	46	9	175	257
10	719	808	10	938,5	_	10	149	239,5
11	689,5	787	11	910	_	11	120,5	220.5
12	, í	763,5	12	879,5	37986	12	_	199
13		737,3	13	848	961	13	057	175
14		710,5	14	810	935	14	022	149
15		680,5	15	771,5	906	15	36986	120,5
			16	732	875	16	946,5	_
	a	-	17	691	843	17	905	057
			18	648	805	18	862,5	022
			19	602,5	766,5	19	818	36986
			20	555	727	20	772	946,5
			21	505,5	685	21	722	905
			22	, i i	641	22	670,5	862,5
			23		595	23	619	818
			24		548	24		772
			25		499	25		722,5
						26		670,5
						27		619

50

2600 Å zahlreiche Banden, deren Anhäufung im langwelligen Gebiet immer grösser wird, und wegen der kleinen Dispersion des benutzten HILGERschen Spektrographen (1,5 Meter Fokallänge) nicht mehr weiter verfolgt werden konnte. Es wurde versucht, das langwellige Spektralgebiet mit Hilfe eines kleinen Konkavgitters (1,5 m) zu photographieren, durch welches die Quarzoptik des Spektrographen ersetzt wurde. Die Expositionszeiten bei den Gitteraufnahmen (2. Ordnung) waren aber schon aus thermischen Gründen zu lang um genügend scharfe Aufnahmen zu ergeben. Aus denselben Gründen wurde auch bei den Prismenaufnahmen, um die Expositionzeiten zu verkürzen, mit grösseren Spaltbreiten gearbeitet, wodurch aber eine Linienunschärfe in Kauf genommen werden musste. Es wurden im ganzen 11 Banden analysiert, die Übergängen zwischen 12 Kernschwingungsniveaus entsprechen. Die Bandenlinien wurden in Bezug auf Eisennormalen mittels eines Komparators von JOBIN und YVON ausgemessen. Die Schwingungszahlen wurden aus der Dispersionskurve graphisch interpo-

Tabelle 4

ź

# Tabelle 5

Bande 2737,3 (1,0)

Bande 2829.9 (1.1)

Tabelle 6

Bande 2896,4 (0,1)

J	Р	R	J	Р	R	J	Р	R
0			0			0		
1	36505	K	1			1		
2	497,5		2	35302	K	2	34492,5	K
3	486	36517,5	3	292	<b>35324</b> 5	3	482	
4	472,5	511,5	4	279	320	4	470,5	34512
5	456	505	5	264	314,5	5	455,5	505
6	438	497	6	248	306	6	437,5	497
7	418	486	7	228	296	7	420	488
8	398	472,5	8	208	284	8	400,5	477
9	374,5	457	9	186	270	9	377,5	463
10	349	441	10	161	254	10	355	448
11	320,5	421	11	136	236	11	329	431,5
12	291,5	401	12		217	12	301	413
13	259	378	13	~	196	13	273	391,5
14	225	352	14		171	14		369,5
15	189	324,5	15		146	15		349
16		294,5				16		317,5
17		263,5				17		289
18		231				18		259,5
19		194						

Tabelle 7 Bande 2996,9 (0,2) Tabelle 8

Bande 3101,3 (0,3)

Tabelle 9 Bande 3209,6 (0,4)

Р

31121,5

103,5

045,5

30985,5

J

R

..... K

121,5

102,5

059,5

30983,5

J	Р	R	J	Р	R
0			0		
1		K	1		K
2	33333		2	32219	
3	323	33356	3	202	32233,5
4	311	<b>3</b> 52,5	4	191	232
5	298	347,5	5	177,5	227
6	282,5	341	6	163	221
7	265,5	333	7	146	214
8	247	323	8	128	204
9	<b>22</b> 6	311	9	108	194
10	203,5	297	10	088,5	181,5
11	179,5	281	11	066	168
12	153,5	264	12	041	15 <b>3</b>
13	126	245,5	13	016	134,5
14	<b>09</b> 6	224,5	14	31988	116
15	064,5	202	15	958	095
16	031,5	178	16	927	073
17	32997,5	152,5	17	895	050,5
18	961,5	124	18	862	025,5
19	923,5	094	19		31999
20	883	062,5	20		971
21	841	029,5	21		939
22	798,5	32995,5	22		908
23	754	959,5	23		874
24	707	920,5			
25	660,5	881	-		
26	612,5	841			
27	562	798,5			
28	511	754			
29		707			
30		660,5			
31		612,5			
32		562			
33		511			

~	0	
Ð	Z	

liert. Die Dispersion im untersuchten Spektralgebiet betrug 4-7 Å/mm. Die (0,0) Bande des ionisierten Magnesiumdeutrids konnte infolge ihrer Schwäche und der Überlagerung mit einer Bande von unbekannter Herkunft nicht ausgemessen werden. Die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen der Bandenlinien sind in den Tabellen 1-11 angegeben. Die Kantenlagen sind durch K bezeichnet. In den Tabellen 12 und 13 befinden sich die Differenzen  $\Delta F''(J)$  und  $\Delta F'''(J)$ . Diese wurden nicht direkt aus den Zahlenwerten der Tabellen 1-11 berechnet, sondern stellen Mittelwerte, die nach der linearen Abhängigkeit der P(J) - P(J + 1) und R(J+1)-R(J) von J graphisch ausgeglichen wurden. Die Rotationskonstanten  $B_0$  und  $D_n$  wurden aus dem Verlauf der Geraden

$$\frac{\Delta F(J)}{4J+2} \simeq B_v - 2D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^2, \tag{1}$$

Tabelle 10

15

「日日日日

1

近日日間日日日

×.

Bande 3234,9 (1,5)

J	Р	R	J	
0			0	
1	30890		1	
2	883		2	
3	874,5	K	3	
4	864	30902,5	4	
5	852	899,5	5	
6	838	<b>895,</b> 5	6	
7	824	890	7	
8	808	883	8	
9	791	874,5	9	
10	773	864	10	
11	754	852	11	
12	732	840	12	
13	709	826,5	13	ł
14	685	811	14	
15	661	794,5	15	
16		777	16	
17		758	17	
18		737	18	
19		715	19	
20		691		
21		666,5		

Tabelle 11

Bande 3345 (1,6)

	J	Р	R
	0		
1	1	29874	
	2	867	
	3	858	K
	4	849	
	5	839	
	6	826,5	29884
	7	813	880
	8	798,5	874
ļ	9	782,5	867
	10	766	858
	11	748	849
	12	728,5	839
	13		826,5
	14		813
	15		798,5
	16		782,5
	17		766
	18		748
	19		728,5

Tabelle 12

Tabelle 12

	R(	<i>J</i> — т	) — P	P(J +	ı) — 4	∆ <i>F"(J,</i>	)		R(_	/) — P	P(J) =	$\Delta F'(J)$	)
J	v''=0	v''=I	<i>v''=</i> 2	v"=3	v″=4	v''= 5	v''=6	J	v' = 0	v'= 1	v'= 2	v'= 3	v'=4
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27	61 72,5 85,5 99,5 112 125 137,5 150 163 176 189 201,5 214 226 238 250 263 275,5 287	97 110 ' 121 134 147 159,5	58 70 82 94 107 119,5 131,5 143,5 143,5 168 181 193 204,5 216,5 229 241 253 264 275,5 288,5 298,5 308 319 330	56 69 81 93 106 115,5 128 140,5 152 165 176,5 189 200 211	68 79 90,5 102 113,5 125,5 137,5 149	64,5 75,5 87,5 99 111 122,5 134 144,5 156 167,5	85,5 97,5 108 119 129,5	0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28	32 41 49,5 58 67 76 85,5 94,5 102 111 120 128 137 146 154,5 162 170,5 179 188 196,5 205 213,5 220,5 229 236 243	31,5 40 49 58 67 75,5 83 92,5 101 109,5 119 127 135,5	31,5 39,5 48,5 57,5 67 74,5 83 91,5 100  117,5 126 134,5  151 159 167 174,5 183 191,5 199	48  72 81  107 115,5 124,5 132,5 140,5 148,5 157 164,5 172,5 180	55,5 64 72 80,5 89 97,5

wobei  $\left(J+\frac{1}{2}\right)^2$  als unabhängige Variable betrachtet wird, graphisch erhalten. Was die Einzelheiten betrifft, sei auf eine frühere Arbeit verwiesen (8). Die Nulllinien wurden aus den FORTRAT-Diagrammen graphisch extrapoliert. In Tab. 14 sind die Nulllinien zusammen mit den gefundenen Konstanten  $B_v$  und  $D_v$  zusammengestellt. Die Abstände der Nulllinien waren mit

1	X·Y	$B''_{v}$	3,290	3,223	3,157	3,080	3,010	2,925	2,852
$A^{1}\Sigma$	1	$D''_v \cdot 10^5$	10	10	10	10	10	10	10
B'v	D'v 105	v' v''	0	1	1	3	4	5	6
2,240	6	0		34507,5	33348	32225	31136		
2,213	6	1	36510,5	35317,5				30894,5	<b>29880,</b> 5
2,190	6	2	373 <b>12</b>						
2,163	6	3	38104,5						
2,135	6	4	38888,5						

X'E

1

1200

1100

1000

0

Tabelle 14

den nach dem genaueren Verfahren von JENKINS und MC. KELLAR (7) ermittelten Abständen in Übereinstimmung. Gleichzeitig wurden auch aus der Neigung der Geraden in den Diagrammen von JENKINS und MC. KELLAR genaue Werte für die a-Konstanten erhalten. Da der Verlauf der Kurven



 $\Delta R^{(v'_{2'}v'')(v'_{1},v'')} \simeq \Delta G'_{\frac{v'_{1}+v'_{2}}{2}} - (B'_{v'_{2}} - B'_{v'_{1}}) \left(J + \frac{1}{2}\right)^{2} + \dots$ (2)

annähernd geradlinig und parallel ist (Fig. 1 u. 2), war es berechtigt, die Konstante  $\beta$  für beide Zustände gleich Null anzunehmen. Aus den  $\Delta G$  — Werten wurden die Schwingungskonstanten  $\omega_e$ ,  $x_e \omega_e$  und  $y_e \omega_e$  ermittelt und in der Tabelle 15 und 16 mit den Rotationskonstanten  $B_e$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $D_e$ zusammengestellt.

#### Tabelle 15

Giunuzustanu -	Grund	lzustai	nd 2	$I^{1}\Sigma$
----------------	-------	---------	------	---------------

	w <sup>rr</sup> e	x"e <sup>w"</sup> e	$y''_e^{\omega''_e}$	B'' <sub>e</sub>	a''e	7″e	<i>D</i> ″ <sub>e</sub> ·10 <sup>5</sup>	<i>le</i> ·10 <sup>40</sup>	r <sub>e</sub> ·10
MgH+ MgD+ ρ²	1694,6 1226,6 0,524	30,32 16,30 0,537	-0,483 -0,167 0,492	6,387 3,321 0,520	0,189 0,064 0,484	0,005 0,0013 0,520	37,9 10,0 0,514	4,3313 8,3313	1,647 1,648

Tabelle lo	Τa	b e l	lle	16
------------	----	-------	-----	----

Anregungszustand  $A^{1}\Sigma$ 

	ω'e	$x'_e \omega'_e$	$y'_e \omega'_e$	B'e	a'e	γ'e	<i>D</i> ′ <sub>e</sub> ·10 <sup>5</sup>	<i>l'e</i> 1040	r <sub>e</sub> .108
MgH+ MgD+ P <sup>2</sup>	1132,7 817,0 0,520	6,78 3,47 0,512	-0,350 -0,117 0,482	4,298 2,251 0,524	0,051 0,023 0,583	0,0045 0,0012 0,527	19,4 6,2 0,565	6,4355 12,2878	2,008 2,002

Die erhaltenen Konstanten erfüllen die KRATZERsche Beziehung  $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$  recht genau. Die entsprechenden aus der Formel berechneten Werte für  $D'_e$ , und  $D''_e$  sind  $9.8 \cdot 10^{-5}$  und  $6.8 \cdot 10^{-5}$ . In den Tabellen 15 und 16 sind auch die auf Grund der Messergebnisse von GUNTSCH (3,6), auf dieselbe Weise berechneten Konstanten für das  $MgH^+$  Molekül zum Vergleich eingetragen. Die entsprechenden  $p^2$ - Werte, die aus der Verhältnissen der Konstanten beider Moleküle erhalten werden, sind in der dritten Zeile angegeben. Die Abweichungen von dem theoretischen Wert  $p^2 = 0.5205$ , der nach den Angaben von ASTON (1) berechnet ist, liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messergebnisse. Aus den Schwingungsdaten wurde die Lage der Grundlinien  $v_e = 35902.1$  cm<sup>-1</sup> für das  $MgD^+$ , und  $v_e = 35904.0$  cm<sup>-1</sup> für das  $MgH^+$  Molekül bestimmt. Der Elektronenisotopieeffekt beträgt also 1.9 cm<sup>-1</sup>.

In den Tabellen 15 und 16 sind kleine Abweichungen von den Isotopenverhältnissen vorhanden; wenn diese Abweichungen nicht reell und die wahren Verhältnisse der Konstanten genau den theoretischen Zahlenwerten gleich wären, würde sich ein Elektronenisotopieeffekt von ca 3,6 cm<sup>-1</sup> ergeben, was zeigt, dass der gefundene Zahlenwert von 1,9 cm<sup>-1</sup> als unterer Grenzwert des Elektronenisotopieeffektes betrachtet werden kann. Auf Grund der Angaben von FUJIOKA und TANAKA (2) für das grüne  ${}^{2}\Pi^{*} \rightarrow {}^{2}\Sigma$  System des Magnesiumdeutrids und von GUNTSCH (5) für das entsprechende System des Hydrids kann der Elektronenisotopieeffekt auch für das neutrale Molekül berechnet werden. Die Differenz der Grundlinien (für MgD = 19220,8 cm<sup>-1</sup> und für MgH = 19220,1 cm<sup>-1</sup>) ergibt einen Elektronenisotopieeffekt von 0,7 cm<sup>-1</sup>.

1. 6

AG-

30

낢

dri:

No the a

Es wäre interessant, den Elektronenisotopieefekt auch für den anderen Übergang  ${}^{2}\Pi^{*} \rightarrow {}^{2}\Sigma$ , der einen gemeinsamen Zustand mit dem grünen System hat, zu berechnen. Leider fehlen aber noch genauere Schwingungsdaten für dieses System (4).

Die Bandenspektren der Magnesiumhydride stellen zurzeit das einzige Beispiel dar, wo die Konstanten die Auswertung des Elektronenisotopieeffektes gleichzeitig für das neutrale und das ionisierte Molekül gestatten. Es scheint deshalb noch verfrüht auf Grund des so spärlichen Materials etwaige Schlüsse über die Art der Abhängigkeit des Elektronenisotopieeffektes von der Elektronenzahl und vom Bandentypus zu ziehen.

Zum Schluss möchten wir Herrn Professor C. BIAŁOBRZESKI für das Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dozent S. MROZOWSKI für Rat und Hilfe herzlich danken.

#### Streszczenie

Otrzymano i zanalizowano układ pasm  ${}^{1\Sigma^{*}\rightarrow1\Sigma}$  zjonizowanego ciężkiego wodorku magnezu. Otrzymane stałe cząsteczki  $MgD^{+}$  porównano z stałymi cząsteczki  $MgH^{+}$ , przy czym w granicach dokładności pomiarów nie stwierdzono odstępstw od wzorów izotopowych. Przesunięcie izotopowe elektronowe dla cząsteczek zjonizowanych  $MgH^{+}/MgD^{+}$  zestawiono z przesunięciem dla cząsteczek MgH/MgD.

### Literaturverzeichnis

1. ASTON, F. W.: Nature 135, 541 (1935).

2. FUJIOKA. Y. and TANAKA, Y.: Scient. Papers of the Inst. of Phys. Chem. Research 30 121 (1936).

3. GUNTSCH, A.: ZS. f. Phys. 87, 312 (1934).

4. """"**93**, 534 (1935).

5. " 104, 584 (1937).

6. , 107, 420 (1937).

7. JENKINS, F. A. and MC. KELLAR, A.: Phys. Rev. 42, 464 (1932).

8. MROZOWSKI, S. und SZULC, M.: Acta Phys. Polon. 4, 44 (1937).

9. PEARSE, R. W. B.: Proc. Roy. Soc. London (A), 125, 1 7 (1929).

# Residual currents and deep water measurements of cosmic rays

Prądy pozostałe a pomiary głębinowe natężenia promieni kosmicznych

By S. SZCZENIOWSKI, Wilno, Institute of Theoretical Physics of the Stefan Batory University and St. ZIEMECKI, Warsaw, Physical Laboratory of the Main School of Agriculture

#### (Received June 13-th 1938)

The authors have measured in a rock-salt mine (at Wapno, Poland, province Poznań) at a depth of 406 m under the earth surface residual currents in ionization chambers. One of these chambers was filled with air, the other with argon, both under relatively high pressures. up to 30 atmospheres. The residual current decreased with diminishing pressure inside the chamber. Visual observations have shown that in the conditions stated above the residual current displays very marked fluctuations, up to several hundred 0/0 of the mean value of the current. At lower pressures the authors observed change of direction of the residual current. This peculiar phenomenon as well as some other observed details can perhaps be explained by a hypothesis of an emission of some positive particles from the walls of the chamber. As to the nature of these hypothetical particles nothing positive can as yet be said.

Phenomena somewhat analogous to those described here were observed also by CLAY (3) in connection with his investigations on influence of the walls of chamber on the ionization phenomena inside the chamber.

The observations described here permit to forward a tentative simple explanation of the anomalies in the shape of ionization curves at depths greater than 250 m of water, recorded by CLAY (2) and CORLIN (5). At the same time these observations show that in all measurements of intensity of cosmic rays by means of ionization chambers an exact determination of residual current in suitable experimental conditions is necessary.

The value of the residual current plays an important role even in cosmic ray measurements at moderate heights, especially, however, in the case of deep water measurements. The results of the present investigation of residual currents seem to be interesting from the point of view of accurate intensity determinations; moreover, they seem to lead to a simple explanation of peculiar singularities found by other authors in the cosmic rays ionization at great depths.

## I. Experimental conditions

The investigations were carried out in the rock-salt mine at Wapno (province Poznań), belonging to the SOLVAY Industrial Establishments in Poland. The rock-salt forms there a column-shaped deposit, commencing at about 200 m below the ground; by deep drillings salt was demonstrated to extend even below 1000 m. The main galleries and cavities of the mine are situated at a depth of 406 m. At this depth conditions for experimental work are very favourable, the rock-salt being very pure, almost free from potassium salts, and the existing large cavities being nearly absolutely dry.

The measurements were performed in the cavity No 24, of exceptionally large dimensions (88  $m \times 20 m \times 10 m$ ). This cavity had no ventilation and thus was free from an afflux of radioactive substances from the atmosphere. The temperature was almost constant and amounted to  $26^{\circ}C$ , the variations during five days not exceeding a few tenths of a degree.

Two almost identical ionization chambers were used for these measurements. The type of the chambers was a modification of that used by A. H. COMPTON (4). They were spherical, of about 900 cm<sup>3</sup> capacity, and had steel walls  $\varsigma$  mm thick. The chambers were provided with suitable manometers and valves for exact regulation of pressure. Inner electrodes were connected to LINDEMANN electrometers of a sensitivity somewhat greater than 0.01 V for a scale division. The sensitivity of the electrometers was checked before and after each measurement by a WESTON normal cell, connected with a 200.000  $\Omega$  potentiometer. One of the chambers contained air at a pressure of about 34 atm., the other argon at a pressure of 29 atm.. They were shielded with lead bricks 10 cm thick. The intensity of local rays, caused by the admixture of radioactive bodies to the rock-salt in the mine, amounted only to about 1/100 of the intensity of local rays usually found in dwellings.

#### II. General character of the residual current

In the first series of experiments the authors determined the residual current in the ionization chamber filled with argon. At the pressure of 29 *atm.* this chamber gave a residual current amounting only to 1/320 of the ionization current observed under the influence of cosmic and local rays at the earth surface in the buildings belonging to the mine. \* When the gas pressure in the chamber was reduced, it was found that

<sup>\*</sup> The ionization at earth surface amounted to 193 ions/cm<sup>3</sup>sec., the residual current at 406 m below ground only to 0.6 ions/cm<sup>3</sup>sec..

the residual current decreased in a regular manner (fig. 1). However, regular results are obtained only for long time intervals. For relatively short intervals, e. g., of the order of 30 min., great fluctuations of the residual current are found; the values obtained in successive intervals may differ from each other by many hundred per cent. At lower pressures the electrometer needle even crept back for some intervals of time. The general character of the current remained unchanged when the apparatus was taken out of the lead shield and thus the weak local current superimposed itself on the residual current.

ė,

2

èr,

5



#### III. Anomalies of deep water ionization by cosmic rays

J. CLAY (2) and C. CORLIN (4), using ionization chambers for cosmic ray measurements, have reached great depths. CLAY plunged in the water of the Gulf of Aden a chamber containing argon at a pressure of 45 atm.. Between 250 and 270 m his intensity curve fell rapidly (fig. 2). At 270 m the intensity amounted to about 1/300 of the intensity at sea level. Thus CLAY's ionization current at 270 m was of the same order of magnitude as that found by the authors at a depth equivalent to about 900 m of water. The authors are of the opinion that the irregular shape of CLAY's curve is due rather to fluctuations of the residual current, than to more intensive ionization by penetrating cosmic ray particles at the end of their path, as was suggested by CLAY himself. This opinion seems to be strengthened by the fact that CORLIN's curve (1), which is traced on fig. 2, is free from any singularity at the depth mentioned. From the same point of view, the authors can scarcely attribute any special physical meaning to irregularities of the CORLIN's intensity curve at the depth of about 500 m



# IV. Further data concerning residual currents

As already mentioned, two ionization chambers filled respectively with air and argon were used. The phenomena observed with these chambers will be described separately.

Residual currents in the argon chamber. It should be observed that the pressure in both chambers was reduced very slowly. In order to ensure working in conditions of thermal equilibrium the measurements were always made after a time of waiting, amounting sometimes to several hours. A potential of -150V was applied usually to the walls of the argon chamber. A reverse movement of the electrometer needle was observed quite distinctly when the pressure within the chamber fell to 11 atm.; this movement lasted, however, only for a very short time. At 3 atm. the duration of the reverse movement was much longer. At a pressure of 1 atm. the residual current was represented only by a reverse movement. A current which is connected with the movement of the electrometer needle caused by the ions having the same sign, as the walls of the ionization chamber, will be called positive, the reverse current—negative. Every negative current was changed into a positive one when radioactive bodies were placed in proximity. The negative current observed at 1 atm, exceeded considerably all positive residual currents.

The phenomena observed seem to be produced by superposition of a current of some positive particles on the ordinary ion current. Indeed, when a potential of -270V instead of -150V was applied to the ionization chamber, the absolute value of the negative residual current was diminished; at a potential of +150V there flowed a positive current, corresponding to the movement of positive ions. The absolute value of this last current was about twice as great as that for -150V. Increase of the potential to +270V, did not lead to any further change of the current.

These phenomena had nothing to do with any leak of saturation, as can be seen clearly from fig. 3, obtained with a relatively strong radioactive source.—At pressures below 6 atm., the saturation current is certainly obtained at a potential of -50V, whereas the authors have employed always -150V.



FIG. 3

Residual current in the air chamber. The graph on fig. 4 gives the relation between the pressure and the residual current in the air chamber. Lack of time compelled the authors to reduce the number of observations; the measurements were made for 34 a tm, then for 16 a tm. and lower pressures. A negative current was found already at the relatively considerable pressure of 16 a tm.

At a pressure of 1 *atm.* the potential applied to the wall was varied and a regular change of the current from negative to positive values was found (fig. 5). The values for the residual currents found in the air filled chamber are relatively high, amounting for 34 *atm.* to 2,6 *ions/cm<sup>3</sup>* sec. and for 1 *atm.*—to about 0,9 *ions/cm<sup>3</sup>* sec.



V. Discussion of the results

Attention should be called to irregular fluctuations of the residual current. It seems beyond dispute that these fluctuations are to be attributed to some positive particles emitted by the wall of the ionization chamber, but in the present state of the investigation the authors are unable to explain the details of the phenomena observed; the shape of the intensity-pressure curve for air (fig. 4) seems especially difficult to explain.

The results described here seem to be closely connected with those of J. CLAY (3) concerning the role of the walls in the ionization of compressed gases. The curves obtained by this author show also unexpected and unexplained maxima and minima. CLAY tries to explain these irregularities by the supposition that the walls emit positive particles, analogous to
proton or  $\alpha$  rays produced by disintegration of the walls under the action of cosmic rays. The complexity of observed facts is far from being explained by that hypothesis.

Using an apparatus of the KOLHÖRSTER type adapted for high pressures, J. A. PRIEBSCH (8) studied the residual current by dipping the apparatus into the Lake Constance water to a depth of 235 m; the pressure was varied between 0 and 15 atm.. PRIEBSCH obtained results quite similar to those described here; his residual current in argon also decreased with the pressure. It seems beyond doubt that the contrary result obtained by P. PFUND (7) was due to a radioactive contamination of the walls of the the ionization chamber, as may be clearly seen by comparing his curve with the curves of E. KÖRNER (6), who intentionally contaminated the walls of the ionization chamber with some uranium.

Previous observations made by ZIEMECKI (10) seem to indicate existence of penetrating particles at the depth equivalent to 900 m of water. Several years ago ZIEMECKI determined at the same place the residual current of a KOLHÖRSTER apparatus. The residual current was determined both with and without an iron shield. The values obtained without a shield showed only little deviations from average value, whereas the values within the shield differed more considerably between themselves. This last fact could be explained by showers arising in the material of the iron shield under cosmic rays action.

Recently Volney C. WILSON (9) using fourfold GEIGER-MULLER tube telescope in a copper mine has shown that very feeble traces of cosmic rays exist even at depths equivalent to 1107 m of water. On the basis of WILSON's data it can be evaluated that the ionization current caused by cosmic rays at the equivalent depth of 900 m of water in the chambers used by the authors should be of order of 10<sup>-20</sup> amp., whereas the total currents actually measured were of the order of 10<sup>-17</sup> amp.. It would appear therefore that the direct influence of cosmic rays in the phenomena observed by the authors is quite negligible. At the same time WILSON's data combined with these of the authors clearly indicate unreliability of ionization chamber measurements at depths greater than 250 m of water.

The authors wish to call the reader's attention to some practical consequences of the results obtained. It is generally accepted to express cosmic ray intensities by the number of ions formed per  $cm^8$  and sec. in air at normal temperature and pressure. For the computation of this number it is necessary to perform at least one experience with the ionization chamber filled with air at a pressure of about 1 atm.. As has been shown here, the residual current depends both on the nature of the gas and on his pressure. Therefore, when exact measurements are required, residual current should be determined not only when the chamber

m

a.

is filled with the compressed gas (commonly argon \*) used in the measuments, but also with the same chamber when filled with air at atmospheric pressure. The neglect of that precaution may cause errors amounting to  $10^{0}/_{0}$  and even more. It was seen (page 63) that the residual current in air at atmospheric pressure may be of the order of 1 *ion/cm<sup>3</sup>sec.*. This value cannot be neglected if the current measured, as in A. H. COMPTON's (4) geographic study of cosmic rays, amounts to 9,5 *ions/cm<sup>3</sup>sec.*. Care should be taken to measure the residual current by applying the same potential as will be used in subsequent experiments, the value of the residual current depending markedly at low pressures on the potential used.

The authors take the opportunity to express their indebtedness to the Director of the rock-salt mine at Wapno, Mr C. JANCZUROWICZ-CZAPLIC and to the staff of the mine, especially to the chief engineer Mr J. WOY-CIECHOWSKI, for having facilitated the experiments in the mine. Expenses connected with these observations were covered by the Committee of the First Polish Stratosphere Balloon Flight. Some apparatus were acquired thanks to a grant obtained by one of the authors (S. ZIEMECKI) from the Ministry of Education and the MIANOWSKI Foundation.

### Streszczenie

Pracując w kopalni soli w Wapnie (Wielkopolska) na głębokości 406 m pod ziemią autorzy badali prąd pozostały w dwu komorach jonizacyjnych, zawierających sprężone gazy—argon i powietrze. Redukcja ciśnienia, które początkowo wynosiło 30 atm., wywoływała spadek prądu pozostałego. Szczegółowe obserwacje wizualne wykazały, że w komorach ciśnieniowych prąd pozostały ulega bardzo znacznym fluktuacjom, różnice wartości natężenia dochodzić mogą do kilkuset procent wartości średniej. Dostrzeżono pozatem osobliwe zjawisko odwrócenia kierunku prądu, które najwyraźniej występuje przy niższych ciśnieniach. Prąd odwrotnego kierunku, a zarazem i różne inne szczegóły, można wytłumaczyć emisją przez ścianki jakichś cząstek dodatnich, nieznanej na razie natury. Zjawiska do pewnego stopnia analogiczne do zaobserwowanych, dostrzegł też J. CLAY, badając wpływ ścianek na jonizację gazów.

Badania autorów nad prądem pozostałym dają możność prostej interpretacji anomalnego przebiegu krzywych jonizacji, zaobserwowanego przez CLAY'A i CORLINA na głębokościach przewyższających 250 m. Z badań omówionych w powyższej pracy wynika też wniosek, że we wszelkich pomiarach, nawet wysokościowych, konieczne jest dokładne wyznaczenie natężenia prądu pozostałego, mierzonego w określonych warunkach doświadczalnych.

66

<sup>\*</sup> Krypton (11) is, however, still more advantageous.

#### References

- 1. BLACKETT, P. M. S.: La radiation cosmique. Actualités scientifiques et industrielles, Nr 230. Paris, Hermann et C-ie (1935).
- 2. CLAY, J.: Physica 1, 373 (1934).

Q2

W. H & H H

ŝ

ł,

- 3. CLAY, J.: Physica 2, 111 (1935).
- 4. COMPTON, A. H.: Phys. Rev. 43, 387 (1933).
- 5. CORLIN, A.: Nature 133, 63 (1934).
- 6. KÖRNER, E.: ZS. für Phys. 85, 442 (1933).
- 7. PFUNDT, P.: ZS. für Phys. 85, 439 (1933).
- 8. PRIEBSCH; J. A.: ZS. für Phys. 85, 448 (1933).
- 9. WILSON, V. C.: Phys. Rev. 53, 337 (1938).
- 10. ZIEMECKI, St.: Acta Phys. Pol. 4, 183 (1935).
- 11. ZIEMECKI, St.: Nature, 140, 150 (1937).

# Thermionische Emission von Platin im Wasserstoff und Sauerstoff

Termionowa emisja platyny w wodorze i tlenie

Von S. KALANDYK, Poznań, Physikalisches Institut der Medizinischen Fakultät der Universität

#### (Eingegangen am 15. Juni 1938)

Es wurde der zeitliche Verlauf der negativen Emission von Platin in Wasserstoff untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Aktivität des Platins durch vorherige Oxydation der Oberfläche bedeutend vergrössert werden kann. Bei etwa  $1400^{\circ}C$  wurde die Bildung einer Oberflächenverbindung (wahrscheinlich PtH) beobachtet, deren Emission nicht vom Aussendruck des Wasserstoffes in der Lampe abhängt. Für Drucke unterhalb 1 mm Hg wurde der Einfluss des Druckes auf die negative Emission untersucht und es wurde festgestellt, dass die Emission unter dem Druck von etwa 0,1 mm Hg angenähert proportional zum Quadrat des Druckes ist, bei tieferen Drucken dagegen steigt sie proportional zum Druck an. Es wurde die Abhängigkeit der negativen Emission von der Temperatur untersucht und unter gewissen Voraussetzungen berechnet, dass die Austrittsarbeit im Wasserstoff unter 0,16 mm Hg Druck 4,25 V beträgt und die Konstante A gleich  $2,4.10^3$  Amp./cm<sup>2</sup> ist. Es konnte kein prinzipieller Unterschied zwischen der Einwirkung von Wasserstoff und von Deuterium auf die thermionische Emission des Platins festgestellt werden. Es wurde festgestellt, dass Wasserstoff keine positive Emission vom glühenden Platin hervorruft.

Bei der Untersuchung der positiven Emission von Platin in Sauerstoff wurde festgestellt, dass die positive Emission beim Glühen des Platins im Sauerstoff im Laufe der Zeit unbegrenzt abfällt. Bei konstanter Temperatur verändert sich die Emission zusammen mit dem Druck nach der Formel:  $i = cp^z$ , wo z von der Glühtemperatur abhängig ist. Die Berechnung der Austrittsarbeit auf Grund des RICHARDSONschen Gesetzes ergibt für Sauerstoffdruck von 1,28 mm Hg  $\varphi = 1,8$  V. Die Konstante A beträgt 10<sup>-6</sup> Amp /cm<sup>2</sup>.

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten des Verfassers über die negative Elektrizitätsemission beim Glühen von Platin in Halogenen (3, 4)sind in dieser Arbeit die Resultate der Untersuchungen zusammengestellt, die: 1. die Bestimmung des Einflusses von leichtem und schwerem Wasserstoff auf die negative und positive Emission des Platins und 2. die Bestimmung der Einwirkung des Sauerstoffes auf die positive Emission des Platins zum Ziele hatten.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie die in den früheren Veröffentlichungen des Verfassers beschriebene. Der 0,08 mm dicke und etwa 65 mm lange Faden aus chemisch reinem Platin von der Firma HERAEUS-Hanau hatte die Gestalt einer Schlinge und bildete einen Arm der WHEATSTONEschen Brücke, mit deren Hilfe der Draht geglüht und gleichzeitig sein Widerstand gemessen wurde. Die Temperatur des Drahtes wurde berechnet: zuerst wurde der Widerstand des Drahtes in der Zimmertemperatur und in der Schmelztemperatur des Platins bestimmt und dann erst, vorausgesetzt, dass sich der Widerstand des Drahtes in diesem Intervall linear ändert, wurde die gesuchte Temperatur auf Grund des mit der Brücke gemessenen Widerstandes interpoliert. Die Anode bestand aus einem an der Innenwand der Lampe anliegenden Platinnetz. Die angelegte Spannung von 20-40 V entsprach gewöhnlich dem Sättigungsstrom. Nach Einschmelzung der Elektroden wurde die Lampe zuerst mit konzentrierter Salpetersäure und sodann vielfach in destilliertem Wasser ausgekocht. Nach Anschmelzen an die Apparatur wurde die Lampe in einem elektrischen Ofen bei 340°C 20 Stunden lang ausgewärmt, unter fortwährendem Auspumpen mit einer dreistufigen Diffusionspumpe. Die Quecksilber- und Fettdämpfe wurden mittels einer in verflüssigte Luft getauchten Ausfriertasche entfernt. Nach Austrocknung der Lampe wurde der Platindraht im Vakuum bei etwa 1400°C 15-20 Stunden lang geglüht. Die Austrittsarbeit und die Konstante A im " $T^{2*}$  RICHARDSON-Gesetz, die den Entgasungsgrad des Platins charakterisieren, betrugen in dem hier beschriebenen Falle 6,4 V und 1,5.105 Amp./cm<sup>2</sup>. Diese Zahlen stimmen angenähert mit den Werten von DU BRIDGE (6,27 und 17000) (6, S. 92) überein, sie sind jedoch grösser als die von WHITNEY (5,32 und 32) (11) angegebenen neuesten Werte. Es kann daher die Vermutung ausgesprochen werden, dass die von dem Verfasser untersuchten Drähte auf der Oberfläche Spuren von Platinoxyden enthielten. Der benutzte Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 30% NaOH erhalten und dann über  $P_2O_5$  hinweg durch eine in verflüssigte Luft getauchte Ausfriertasche geleitet. Endgültig gereinigt wurde er mittels Diffusion durch eine Palladiumröhre. Das Deuterium wurde aus 30% NaOD erhalten, das aus 99% D2O und metallischem Natrium nach dem Verfahren von TUCHOLSKI (10) hergestellt wurde. Der Sauerstoff wurde aus MERCKschem KMnO4 "pro analysi" erhalten und im Wege über  $P_2O_5$  und KOH hinweg und durch eine in verflüssigte Luft getauchte Ausfriertasche hindurch gereinigt.

ĉt-

i B

100

ret I

4

÷.

al.

z

÷

ę

li

2

z

## 1. Versuche mit Wasserstoff

Im Platin aufgelöster Wasserstoff befindet sich in dissoziiertem Zustande, daher ruft das Ausglühen des Platins im Vakuum einen Widerstandsanstieg und eine Verringerung des thermionischen und photoelektrischen Effektes (1, S. 150) hervor. Der Einfluss des Wasserstoffes auf die thermionische Platinemission war der Gegenstand langjähriger Untersuchungen von H. A. WILSON und O. W. RICHARDSON (8, S. 117). Der adsorbierte Wasserstoff bedeckt wenigstens teilweise die Platinoberfläche in Form von Ionen, was eine ausgeprägte Verringerung der Austrittsarbeit hervorruft. So hat zum Beispiel H. A. WILSON gefunden, dass die Austrittsarbeit unter dem Druck von 0,0013 mm Hg 4,7 V beträgt und unter 133 mm Hg sogar 2,3 V. Von späteren Arbeiten kann die Arbeit von LOCKROW (5) erwähnt werden, der angibt, dass Wasserstoff keinerlei Einfluss auf die Emission von reinem Platin ausübt.



Der vom Verfasser beobachtete typische Verlauf des Vorganges ist in Fig. 1 dargestellt und bezieht sich auf die Temperatur 1040°C und den Druck des Deuteriums von 0,16 mm Hg. Die Elektronenemission im Vakuum konnte bei dieser Temperatur nicht gemessen werden ( $<10^{-13}$  Amp). Wie aus dem Verlauf der ersten Kurve (I) ersichtlich ist, reduziert das Deuterium langsam die Sauerstoffschicht und besetzt die Platinober-

fläche. Unter Vernachlässigung der ersten Glühstunde bleibt der auf eine Zeiteinheit bezogene Emissionszuwachs im Laufe einiger weiterer Glühstunden fast unveränderlich. Die Einstellungszeit des Gleichgewichts wechselt für verschiedene Platinproben und dauert manchmal einige Tagen. Nach 500 Minuten Glühzeit wurde die Lampe an die Pumpen angeschlossen, was einen sofortigen Abfall der Emission auf 4.10-12 Amp. zur Folge hatte (ein grösserer Wert, als im Vakuum). Nach nochmaliger Einführung des Deuteriums unter gleichem Druck war der durch die Kurve II dargestellte Emissionsverlauf ein ganz anderer. Unmittelbar nach Einlassung des Gases erfolgte ein plötzlicher Stromstoss, wonach die Emission mit etwas verringerter Geschwindigkcit anstieg. Nach Ablauf weiterer 400 Minuten Glühzeit wurde der Druck von Deuterium auf 0,018 mm Hg (im Verhältnis 9:1) verringert, was sogleich einen plötzlichen Emissionsabfall von 156.10-9 auf 2,2.10-9 Amp., also im Verhältnis 71:1 verursachte. Eine weitere Verringerung des Druckes hatte einen viel kleineren Emissionsabfall zur Folge.

Bei der Untersuchung des Einflusses von  $H_2$  bezw.  $D_2$  auf die Emission bei verschiedenen Temperaturen konnte festgestellt werden, dass der bei etwa 1400°C in Wasserstoff geglühte Platindraht eine bestimmte konstante, vom Wasserstoff in der Lampe unabhängige, Emission aufweist. Die beschriebene Erscheinung wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, dass sich auf der Platinoberfläche bei dieser Temperatur ein stabiles Oberflächenhydrid, wahrscheinlich *PtH*, bildet. Diese Verbindung bildet sich sogar in stark verdünnter, mit einem MACLEODschen Manometer nicht messbarer, Wasserstoffatmosphäre. Ihre Bildung kann durch winzige Mengen von  $H_2$  bezw.  $D_2$ , die sich aus den Gefässwänden während des Pumpens desorbieren, verursacht werden. Der mit dem Hydrid bedeckte Draht weist in jeder Temperatur die für ihn charakteristische Emission auf, unabhängig davon, ob die Messungen im Vakuum oder in Wasserstoff bezw. Deuterium durchgeführt werden. Zum Vergleich werden die Emissionswerte für den frisch entgasten Draht im Vakuum und für den mit Platinhydrid bedeckten Draht angegeben.

Glühtemperatur	900° <i>C</i>	1040°C	1250°C	1420º <i>C</i>
Emission des reinen Platin- drahts im Vakuum			3.10 <sup>-11</sup> Amp.	5.10 <sup>-9</sup> Amp.
PtH-Emission im Vakuum oder in Wasserstolf	2.10 <sup>-12</sup> Amp.	2 10 <sup>-10</sup> Amp.	1.10 <sup>-7</sup> Amp.	4.10 <sup>-6</sup> Amp.

Tabelle I

Unter Berücksichtigung obiger Zahlen wurden für PtH die Werte  $\varphi =_{4.5} V$  und  $A =_{300} Amp./cm^8$  berechnet. Das Platinhydrid kann durch Ausglühung des Drahtes in verdünnter Sauerstoffatmosphäre bis etwa 1000<sup>0</sup>C oder auch durch Glühen im Vakuum in der Nähe der Schmelztemperatur, wo sich Verflüchtigung des Platins schon bemerkbar macht, vernichtet werden.

Durch Glühen des Platins zuerst in Sauerstoff und dann in Wasserstoff konnte eine stark aktive Oberfläche von bedeutend grösserer Emission, als bei reinem Platin, festgestellt werden. So ergab z. B. eine Messreihe in  $H_2$  unter 0,184 mm Hg Druck bei 1040°C 1,6.10<sup>-6</sup> Amp., also das Zehnfache der in Fig. 1 dargestellten Emission und 10<sup>4</sup> mal soviel als für das oben erwähnte Platinhydrid. Die Druckverringerung des Wasserstoffes im Verhältnis 1:10 verursachte einen plötzlichen Emissionsabfall im Verhältnis 1:100. Durch das Anschliessen der Lampe an die Pumpen entstand ein weiterer Emissionsabfall bis auf 8.10<sup>-12</sup> Amp.

Frühere Untersuchungen von WILSON und RICHARDSON ( $\delta$ , S. 120), ergaben, dass "frische", für kurze Zeit in Wasserstoff geglühte, Platindrähte Wasserstoff in aufgelöstem Zustand enthalten und dass sich die Emission dieser Drähte mit dem Aussendruck p des Wasserstoffes nach der Formel:  $i = cp^{z}$  ändert, wo c konstant ist und z die Werte von 0,5 bis 1 durchläuft. Dagegen enthalten "alte", längere Zeit in Wasserstoff geglühte, Drähte Wasserstoff in chemischer Verbindung und ihre Emission hängt nicht vom Druck des Wasserstoffes in der Lampe ab. In den durchgeführten Versuchen wurde die Abhängigkeit der Emission vom Druck des Wasserstoffes für Drucke unterhalb 1 mm Hg untersucht. Eine typische im Deuterium bei der Glühtemperatur 1250°C erhaltene Zahlenreihe ist in Tabelle II angeführt.

T'	2	h	e	1	I.	e	П
χ.	a	υ	C	х.	1	C	

Druck in 10 <sup>-3</sup> mmHg	0,54	3,4	25	67	135
Emission in 10 <sup>-9</sup> Amp.	1,5	6,5	40	100	430

Die entsprechende Kurve, die die Abhängigkeit des Emissionslogarithmus vom Logarithmus des Druckes angibt, ist in Fig. 2 dargestellt. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, besteht im Bereich von  $5,4.10^{-4}$  bis  $6,7.10^{-2}$  mm Hg eine lineare Abhängigkeit zwischen den Logarithmen, d. h. es trifft die oben angeführte Formel für z gleich etwa 0,9 zu. Im Bereich von  $6,7.10^{-2}$  bis 0,135 mm Hg macht sich ein schnellerer Stromanstieg bemerkbar und gleichzeitig steigt die Emission angenähert proportional zum Quadrat des Druckes an. Die quadratische Abhängigkeit des Emission vom Druck in diesem Bereich wurde auch bei anderen Temperaturen beobachtet.



Die Emission im Wasserstoff wurde gewöhnlich bei 1040, 1250 und 1420<sup>0</sup>C gemessen. Die Messungen wurden immer in der tiefsten Temperatur begonnen und erst nach Einstellung der Emission ging man zu höheren Glühtemperaturen über. Die Erhöhung der Glühtemperatur des Platins hat, wie bereits von WILSON bemerkt wurde, am Anfang ein schnelles Fallen der Emission zur Folge. Bei Messungen des Verfassers fiel die Emission beim Übergang von 1040

auf  $1250^{\circ}C$  auf  $ca \frac{1}{100}$  des

ursprünglichen Emissionswertes

heran. Die Auflösungsfähigkeit des Wasserstoffes in Platin ist im allgemeinen unbedeutend und nimmt mit der Temperatur zu. Wasserstoff löst sich unter atmosphärischem Druck bei  $1039^{\circ}C$  in Platin im Verhältnis 0,41 Atome H auf 10<sup>4</sup> Atome Pt auf (2) und bei  $1239^{\circ}C$  beträgt das Verhältnis 1,07 zu 10<sup>4</sup>. Aus der Tatsache, dass die Emission in höheren Temperaturen abfällt, muss der Schluss gezogen werden, dass die Emission vorwiegend von der auf der Platinoberfläche adsorbierten Wasserstoffmenge, nicht aber von der Menge des in der ganzen Metallmasse aufgelösten Wasserstoffes abhängt. Nach Gleichgewichtseinstellung bei  $1250^{\circ}C$  rief die weitere Temperaturerhöhung auf  $1420^{\circ}C$  viel kleinere Schwankungen im Emissionsstrom hervor. In der Mehrzahl der Fälle stellte sich die Emission so ein, dass zuerst ein plötzlicher Abfall bis zu einem bestimmten Minimum beobachtet werden konnte und nachher ein langsamer Aufstieg zum Endwert erfolgte. In Tabelle III und in Fig. 3 ist eine Messreihe für Deuterium bei 0,16 mm Hg Druck angeführt.

1

in a

i.

i de

治

i (B

<u>ci</u>

2

2

Ę.

Ż



F	T	G		3
-	-	~	٠	2

Tabelle III

10 <b>40º</b> <i>C</i>		125	0° <i>C</i>	1420 <sup>0</sup> C		
Zeit	E nission in	Zeit	Emissionin	Zeit	Emission in	
in Min.	10 <sup>-9</sup> Amp.	in Min.	10 <sup>-8</sup> Amp.	in Min.	$10^{-8} Amp.$	
0	1	0	650	0	120	
13	4,5	2	310	3	48	
32	10	21	100	7	35	
62	16	125	25	20	5	
100	23	500	6	22	12	
125	28			24	22	
500	28			29	35	
				41	45	
				60	55	
				84	60	

Die auf 1040°C bezogene Kurve lässt deutlich erkennen, dass die Emission angenähert mit konstanter Geschwindigkeit ansteigt (worauf bereits hingewiesen wurde); in vorliegendem Falle beträgt diese Geschwindigkeit 2.10-10 Amp./Min. Das Auftreten dieses Vorganges dürfte darauf hinweisen, dass der Wasserstoff von Platin nicht auf der ganzen Oberfläche, sondern nur an bestimmten Eingangsstellen adsorbiert wird, ähnlich wie bei der Adsorption von Sauerstoff auf Platin (7). Da die Endwerte der Emission bei 1040, 1250 und 1420°C verschiedenen Gleichgewichtszuständen auf der Oberfläche entsprechen, führt die Berechnung von \u03c6 und A auf Grund der Endwerte zu unwahrscheinlichen Ergebnissen. So ergab zum Beispiel die Berechnung für den obigen Fall für den Temperaturbereich 1040-1420°C  $\varphi = 1,3 V$  und  $A = 1,5.10^{-8} Amp./cm^2$ . Besser begründet scheint die Berechnung der Austrittsarbeit und der Konstante A auf Grund des Endwertes der Emission bei 1040°C (2,8.10-8 Amp.) und des Anfangswertes bei 1250°C (6,5.10-6 Amp.). Diese Berechnung ergab  $\varphi = 4,25 V$  und  $A = 2,4.10^8 Amp./cm^2$ . Es ist bemerkenswert, dass die Austrittsarbeit fast die gleiche ist, wie bei Platinhydrid, dagegen ist die Konstante A ungefähr zehnmal so gross.

Vorliegende Arbeit wurde unternommen zwecks Untersuchung eines eventuellen Unterschiedes in der Einwirkung des Wasserstoffes bzw. des Deuteriums auf die negative Platinemission. Im Laufe der Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass die Emission grösstenteils vom Zustand der Platinoberfläche abhängt und sogar bei Anwendung immer derselben thermischen Vorbehandlung ist es schwer, Drähte gleicher Aktivität zu erhalten. Es wurde daher versucht, die Wirkungen beider Isotope am demselben Draht miteinander zu vergleichen. Es ergab sich dabei jedoch die Schwierigkeit, dass die Entfernung des Wasserstoffes von Platin ein längeres Glühen bei etwa 1600°C erfordert, wodurch sich die Aktivität des Platins ebenfalls verändert. Aus den oben angeführten Gründen wies jede Messreihe für H<sub>2</sub> bezw. D. individuelle Eigenschaften auf. Obgleich der allgemeine Charakter der Einwirkung beider Isotope bei Änderung der Temperatur oder des Druckes der gleiche blieb, war doch die Genauigkeit der Messungen nicht so gross, dass ein Einfluss des Atomgewichts der einen und des anderen Wasserstoffes auf den Verlauf des Vorganges bemerkbar werden könnte.

Gleichzeitig mit der Messung der negativen Emission wurde ebenfalls die positive Emission in einigen Fällen gemessen. Bekanntlich hängt die positive Emission im Vakuum von Verunreinigungen des Metalls ab und fällt nach Ausglühung desselben ab. Die Einwirkung des Wasserstoffes auf die positive Emission wurde an einem Platindraht untersucht, der nach Ausglühung im Vakuum bei 1420°C einen Strom von 2.10<sup>-12</sup> Amp., und bei 1250°C von etwa 1.10<sup>-13</sup> Amp. aufwies; in tieferen Temperaturen konnte der Strom nicht gemessen werden. Nach Einführung des Deuteriums unter 0,136 mm Hg Druck betrug die positive Emission bei 1420°C  $6.10^{-12}$  Amp. und bei 1250°C etwa 1.10<sup>-13</sup> Amp. Der unbedeutende Unterschied bei 1420°C kann zufällig sein. Auf Grund der durchgeführten Messungen kann behauptet werden, dass im untersuchten Temperaturintervall keine wesentliche Verflüchtigung des Wasserstoffs in Gestalt von positiven Jonen auftritt.

Unter Anknüpfung an das negative Ergebnis von LOCKROW, über das in der Einleitung berichtet wurde, muss gesagt werden, dass im Laufe der Untersuchungen ein ähnlicher Vorgang einmal in Wasserstoff und das zweite Mal im Deuterium beobachtet wurde. Nach Ausglühung des Drahtes in Wasserstoff bis 1040°C unter 0,16 mm Hg Druck stieg die Emission im Laufe einer Stunde auf 1,3.10<sup>-11</sup> Amp. an, um dann schnell abzufallen und allmählich den Wert  $5.10^{-12}$  Amp. zu erreichen. Nach Erhöhung der Glühtemperatur auf 1250°C wiederholte sich der Vorgang und zwar so dass die Emission im Laufe von 10 Minuten auf  $5,5.10^{-6}$  Amp. anstieg und dann schnell abnahm um nach 4 Glühstunden den Wert von  $4.10^{-8}$  Ampzu erreichen. Ein anderes Drahtstück, das im Deuterium unter gleichem Druck geglüht wurde, verhielt sich ähnlich mit dem Unterschiede, dass die Emission unmittelbar nach Einschaltung des Glühstroms abzufallen begann. Die Endwerte für die Emission in leichtem und schwerem Wasserstoff waren angenähert gleich.

Da sich der Vorgang in der oben beschriebenen Weise nicht mehr wiederholte, kann vermutet werden, dass er durch Sauerstoffspuren, die sich von den Gefässwänden desorbierten, hervorgerufen wurde. Diese Vermutung wird durch die Tatsache bekräftigt, dass die Berechnung von  $\varphi$ und A auf Grund der Emissionsendwerte in diesem Fall  $\varphi = 6,4 V$  und  $A = 2,7.10^7 Amp./cm^2$  ergab. Der Wert der Austrittsarbeit ist der gleiche wie im Vakuum; vergrössert hat sich nur der Wert der Konstante A.

## 2. Positive Emission im Sauerstoff

Die positive Emission von Platin im Sauerstoff war seinerzeit der Gegenstand ausführlicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen von O. W. RICHARDSON ( $\delta$ , S. 230). Im Besonderen hat RICHARDSON bei Untersuchung der Abhängigkeit der Emission vom Druck festgestellt, dass die Emission beim Druck von der Ordnung von 1 mm Hg und der Glühtemperatur von etwa  $800^{\circ}C$  proportional zur Quadratwurzel des Druckes ansteigt, in höheren Temperaturen aber, um  $1100^{\circ}C$  herum, sich proportional zum Druck verändert. Diese Versuche wurden unlängst von RYMER (9) wiederholt, der zu einer anderen Schlussfolgerung kam. Aus der Arbeit von RYMER geht nämlich hervor, dass die positive Emission des Platins im Intervall 1 - 10 mm Hg vom Sättigungsgrad des Metalls mit Sauerstoff abhängig ist, jedoch nicht vom Aussendruck des Sauerstoffs abhängt. RYMER knüpft seine Ergebnisse an die Arbeit von REISCHAUER (7), der gezeigt hat, dass die Adsorption des Sauerstoffes im Intervall von 0,002 bis 0,021 mmHg vom Druck unabhängig ist. Der sehr überzeugende Charakter der RICHARDSONschen Arbeiten schliesst die Möglichkeit eines Fehlers aus, daher nimmt RYMER an, dass die Ursache für den Unterschied auf der ungleichen Aktivität des Platins beruht, da RICHARDSON wahrscheinlich mit nichtaktiviertem Platin arbeitete, während RYMER aktiviertes Platin verwendet hat.

Vorliegende Arbeit wurde gleichfalls hauptsächlich zum Zwecke der Untersuchung der positiven Emission des Platins in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck unternommen. Die von dem Verfasser erzielten Ergebnisse stimmen eher mit den Resultaten RICHARDSONs überein, obgleich sie quantitativ etwas anders aussehen, wahrscheinlich infolge anderer thermischer Vorbehandlung oder anderer Aktivität des Platins. Bei Benutzung des oben beschriebenen Glühverfahrens konnte die positive Emission (> 10<sup>-13</sup> Amp.) prinzipiell erst bei etwa 800°C beobachtet werden. Im Temperaturintervall  $400 - 500^{\circ}C$  konnte die Emission nicht gemessen werden. Der Verfasser hat weiter festgestellt, dass die positive Emission nach Glühen des Platins im Sauerstoff bedeutend abfällt, ähnlich wie dies beim Glühen der Drähte im Vakuum beobachtet werden kann, sodass nach längerem Glühen des Platinfadens im Sauerstoff, besonders in hohen Temperaturen, die Emission auf einen sehr kleinen Wert ihrer ursprünglichen Grösse abfällt und sich erst bei etwa 1200°C bemerkbar macht. Zur Veranschaulichung soll eine Messreihe angeführt werden. Der Draht aus chemisch reinem Platin zeigte nach Ausglühung im Vakuum bei 1400°C eine positive Emission von 2.10-11 Amp. Nach Ausfüllung der Lampe mit Sauerstoff unter 1,35 mmHg Druck wurde der Draht nacheinander bei 800, 1000, 1200 und 1400°C geglüht. In allen Fällen war die Emission am Anfang höher als nach einigen Glühstunden. Die beobachteten Anfangsund Endwerte der Emission sind in Tabelle IV, Zeile a, zusammengestellt.

	800°C	1000°C	1200°.C	1400° <i>C</i>
Emission in 10 <sup>-13</sup> Amp.	30-7	80—30	600 250	2000 - 500
			etwa 2	20

Τa	b e l l	le IV
----	---------	-------

Die Glühzeit betrug für die ersten drei Temperaturen je 100 Minuten; bei 1400°C wurde der Draht mit Rücksicht auf die starke Korrosion des Platins nur 30 Minuten lang geglüht. Nach Durchführung dieser Messungen wurde der Draht 5 Studen lang bei 1400–1500°C unter dem Sauerstoffdruck von 1,35 mmHg geglüht. In dieser Zeit unterlag das Platin z. T. der Oxydationsreaktion und der Widerstand des Drahtes stieg um  $8^{0}/_{0}$ . Nach Berücksichtigung der erfolgten Widerstandsänderung wurde die Emission nochmals gemessen und das in Tab. IV, Zeile *b*, angegebene Resultat erhalten. Die Emission in Sauerstoff verringerte sich so stark, dass der der Temperatur 1200<sup>0</sup>C entsprechende Strom eben noch messbar war und die

Emission bei 1400°C fiel auf  $\frac{1}{100}$  ihres ursprünglichen Wertes ab. In einer

weiteren Versuchsreihe wurde die Lampe mit den Vakuumpumpen verbunden und der Draht bei 1400°C geglüht. Die Emission im Vakuum stieg zuerst auf 70.10<sup>-13</sup> Amp. an und erreichte ihr Maximum nach 50 Minuten Glühzeit, dann fiel nach weiteren 2 Stunden auf 7.10<sup>-13</sup> Amp.

Ne

TCO-

in:

1

20

né

kii

Ta:

de

Ya.

25

M

11

IC.

00

ab, was  $\frac{I}{30}$  des anfänglichen Emissionswertes im Vakuum ausmacht. Die

wiederholte Ausfüllung der Lampe mit Sauerstoff unter 5 mmHg Druck vergrösserte die Emission nur bis zu 74.10<sup>-13</sup> Amp.. Aus der angeführten Messreihe geht hervor, dass die Zahl der aktiven Punkte auf der Platinoberfläche, in denen die Ionisation des Sauerstoffes vor sich geht, mit Ausglühen des Platins in Sauerstoff abnimmt.

Die fortwährende Verringerung der Aktivität des Platins erschwert die Bestimmung der Abhängigkeit der Emission vom Druck. Jedoch in allen Fällen, wo der Einfluss des Druckes nicht durch zeitliche Emissionsveränderungen verdeckt war, konnte derselbe festgestellt werden. In Tab. V ist eine Messreihe angegeben für Drucke von 0,072 bis zu 34,5 mmHg. Der Draht aus gewöhnlichem handelsüblichem HERAEUSschen Platin wurde bei 1275<sup>0</sup>C geglüht. Vorher wurden an ihm verschiedene orientierende Messungen durchgeführt, wobei er in Sauerstoff mehrere Stunden lang bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drucken geglüht wurde. Die Glühzeiten für die einzelnen Drucke betrugen 5—10 Minuten,indem von höheren Drucken zu tieferen übergangen wurde. In allen Fällen war die Anfangsemission etwas grösser als die Endemission. Die angeführten Zahlen geben

Druck in mmHg		Emission in 10 <sup>-13</sup> Amp.			
(1)	4	(1)			
(3,47)	12	(3)			
(16,7)	50	(12,5)			
(32,7)	80	(20)			
(62,5)	116	(29)			
(125)	200	(50)			
(264)	300	(75)			
(480)	510	(127,5)			
	mmHg (1) (3,47) (16,7) (82,7) (62,5) (125) (264) (480)	mmHg         Emission in           (1)         4           (3,47)         12           (16,7)         50           (32,7)         80           (62,5)         116           (125)         200           (264)         300           (480)         510			

Г	а	Ь	e	1	1	e	1
Τ.	a	υ	C		Τ.	C .	

die Endwerte der Emission an. Nach nochmaliger Füllung der Lampe bis zu 34 mmHg Druck ergab sich eine halb so grosse Emission wie ursprünglich. Der besseren Übersicht wegen ist das Verhältnis des entsprechenden Drucks bezw. der Emission zum ursprünglichen Wert in Klammern an gegeben. Drückt man die Abhängigkeit der Emission vom Druck durch die Formel:  $i = cp^z$  aus, so ergibt sich auf Grund der in Tab. V angeführten Zahlen als mittlerer Wert z = 0.83. Die nächste, bei 1165°C durchgeführte, Messreihe ergab für z den Wert 0.56. Im wesentlichen stimmt also der Verlauf des Vorganges mit den RICHARDSONschen Ergebnissen überein, da z bei Erniedrigung der Glühtemperatur des Fadens kleiner wird.

Weitere Emissionsmessungen wurden unter konstantem Druck und bei veränderlicher Glühtemperatur des Drahtes durchgeführt. In Tabelle VI sind die mit noch einer anderen Drahtprobe erzielten Ergebnisse zu-

Temp. in <sup>0</sup> C	Emission in $O_2$ in $10^{-13}$ Amp.			
	1,28 mm	11 mm Hg.		
800	5	4,5		
1000	29	29		
1100	80			
1200	250	330		
1300	660	800		
1400	1700	2500		
1500	4000	5700		

Tabelle VI

sammengestellt. Die Messungen wurden unter dem Druck von 1,28 mmHg, von tiefen zu hohen Temperaturen übergehend, durchgeführt, wonach der Druck auf 11 mmHg erhöht und die Messreihe in der gleichen Reihenfolge wiederholt wurde. In den tiefen Temperaturen wurde der Draht jeweils etwa 10 Minuten lang geglüht. Dagegen begnügte sich der Verfasser in höheren Temperaturen mit nur einer Messung, um die Aktivität des Platins nicht zu ändern. Das Glühen des Platins unter 1,28 mmHg Druck hatte eine Änderung der Aktivität des Platins insofern 'zur Folge, als unter 11 mmHgangenähert die gleichen Ergebnisse erzielt wurden wie unter 1,28 mmHg. In diesem Falle wurde, wie ersichtlich, der Einfluss der Druckänderung durch Änderung der Eigenschaften des Platins verdeckt. Nachdem der Draht weiterhin bei 1200°C 2 Stunden lang geglüht wurde, fiel die Emission bei 1200°C auf 12.10<sup>-18</sup> Amp. ab. Unter Benutzung der unter 1,28 mmHg Druck erhaltenen Zahlen ist in Fig. 4 die Abhängigkeit zwischen log  $\frac{i}{T^2}$  und  $\frac{1}{T}$  (*i* in elektrostatischen Einheiten) dargestellt. Die Kurve weist im Intervall 1000 bis 1100°C eine unbedeutende Biegung auf. Die Berechnung der Austrittsarbeit unter Berücksichtigung des " $T^{2*}$  RICHARD-SONschen Gesetzes ergab durchschnittlich im Intervall 1100–1500°C für  $\varphi$  den Wert 1,8 V. Für das Intervall 800–1000°C ergab sich  $\varphi=1,67$  V. Der für 1500°C berechnete Wert der Konstante A beträgt 10<sup>-6</sup> Amp./cm<sup>2</sup>.



FIG. 4

#### Streszczenie

Zbadano czasowy przebieg ujemnej emisji platyny w wodorze. Stwierdzono, że aktywność platyny można wybitnie zwiększyć przez uprzednie utlenienie jej powierzchni. Zauważono tworzenie się w temperaturze ok. 1400°C związku powierzchniowego (prawdopodobnie PtH), którego emisja nie zależy od zewnętrznego ciśnienia wodoru w lampie. Dla ciśnień mniejszych od 1 mmHg zbadano wpływ ciśnienia na emisję ujemną i stwierdzono, że pod ciśnieniem ok. 0,1 mmHg emisja jest w przybliżeniu proporcjonalna do kwadratu ciśnienia, pod wyższymi zaś ciśnieniami zmienia się proporcjonalnie do ciśnienia. Zbadano zależność ujemnej emisji od temperatury i przy pewnych założeniach obliczono, że praca wyjścia w wodorze pod ciśnieniem 0,16 mmHg wynosi 4,25 wolta, stała zaś A równa się 2,4.10<sup>8</sup> Amp./cm<sup>2</sup>. Nie wykryto żadnej zasadniczej różnicy pomiędzy oddziaływaniem wodoru i deuteru na termionową emisję platyny. Stwierdzono, że wodór nie wytwarza dodatniej emisji na rozżarzonej platynie.

Przy badaniu dodatniej emisji platyny w tlenie stwierdzono, że dodatnia emisja maleje nieograniczenie w miarę żarzenia platyny w tlenie. W stałej temperaturze emisja zmienia się z ciśnieniem według wzoru:  $i=cp^z$ , gdzie z zależne jest od temperatury żarzenia. Obliczenie pracy wyjścia na podstawie prawa RICHARDSONA daje 1,8 wolta pod ciśnieniem tlenu 1,28 mmHg. Stała A równa się 10<sup>-6</sup> Amp./cm<sup>2</sup>.

#### Literaturverzeichnis

1. de BOER. J. H.: Electron Emission and Absorption Phenomena. Cambridge (1935).

- 2. HÜTTIG, G. F.: ZS. f. angew. Chem. 39, 67 (1926).
- 3. KALANDYK, S.: Acta Phys. Pol. 3, 165 (1934).
- 4. " ZS. f. Phys. 103, 583 (1936).
- 5. LOCKROW, L. L.: Phys. Rev. 19, 97 (1922).
- 6. REIMANN, A. L.: Thermionic Emission. London (1934).
- 7. REISCHAUER, H.: ZS. f. phys. Chem. B, 26, 399 (1934).
- 8. RICHARDSON, O. W.: The Emission of Electricity from Hot Bodies. London (1921).
- 9. RYMER, T. B.: Proc. Roy Soc. (A) 153, 422 (1936).
- 10. TUCHOLSKI, T.: Roczn. Chemii 16, 339 (1937).
- 11. WHITNEY, L. V.: Phys. Rev. 50, 1154 (1936).

# Weitere Versuche über die Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes\*

Dalsze badania nad magnetostrykcją ciekłego tlenu

Von M. WOLFKE, I Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, Warschau

(Eingegangen am 15. Juni 1938)

Mit einer neuen Apparatur bei geschlossenem Dilatometer wurde eine genaue Messung der adiabatischen Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes durchgeführt und daraus die Kompressibilität des flüssigen Sauerstoffes zu 1,6.10-4  $cm^2/kg$  ermittelt.

Vor einiger Zeit habe ich zum ersten Mal die adiabatische Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes beobachtet und provisorisch gemessen (3). Diese Messungen wurden damals mit Hilfe eines offenen Dilatometers durchgeführt, was eine genaue Einstellung und sichere Ablesung des Standes des flüssigen Sauerstoffes in der Kapillare nicht zuliess. Weitere Versuche mit gleicher Apparatur zeigten Abweichungen sogar bis zu einigen hundert Prozent. Es war daher notwendig diese Messungen mit einem geschlossenen Dilatometer genauer durchzuführen; die erhaltenen Ergebnisse bilden den Inhalt vorliegender Abhandlung.

#### I. Messapparatur

Der benutzte Kryostat ist in der Figur dargestellt.

Das Dilatometer besteht aus dem Gefäss 1 mit der Kapillare 2, die durch den Hahn 3 mit Hilfe des Griffes 4 oben geschlossen werden kann. Das ganze Dilatometer befindet sich in dem DEWARgefäss 5 und wird durch den Korkdeckel 6 gehalten. Zwei durchsichtige Streifen in der Versilberung des DEWARgefässes ermöglichen den Stand des flüssigen Sauerstoffes in der Kapillare mittels des, mit einem Mikrometerokular versehe-

the of

111

<sup>\*</sup> Vorgetragen am 15. Juni 1938 in der Sitzung der Akademie der Techn. Wiss. in Warschau.



nen Mikroskopes 7 abzulesen. Das aus Pyrexglas angefertigte Dilatometer wurde an eine Vakuumanlage angeschlossen und mit einem Quecksilbermanometer verbunden. Zur Erzeugung des Magnetfeldes wurde die eisenfreie Spule 8, wie bei den ersten Versuchen (3. S. 280), benutzt, wobei das Dilatometergefäss 1 in der Achse der Spule befestigt war.

Während der Messung war das DEWARgefäss mit einer Mischung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff, die unter Atmosphärendruck siedete, gefüllt. Die Füllung des Dilatometers mit flüssigem Sauerstoff erfolgte durch Kondensieren chemisch reinen Sauerstoffgases, welches unter Überdruck in das vorher evakuierte Dilatometer eingelassen worden war. Durch Schliessen des Hahnes 3 konnte in geeignetem Moment während der Füllung der Stand des flüssigen Sauerstoffes in der Kapillare 2 in gewünschter Höhe eingestellt werden.

Die Messtemperatur wurde aus dem Sättigungsdruck des flüssigen Sauerstoffes im Dilatometer bestimmt; der Druck wurde vor

und nach dem Versuch am Quecksilbermanometer abgelesen und war gleich 704,9 Torr, was der Temperatur von  $89,4^{\circ}$  K des flüssigen Sauerstoffes entspricht.

Das Volumen des Dilatometers bei der Messtemperatur beträgt 24,84  $cm^3$  und die Dichte des flüssigen Sauerstoffes, nach DEWAR (2), wird gleich 1,12  $g/cm^3$ , woraus sich die bei der Messung benutzte Masse des flüssigen Sauerstoffes zu 27,8 g berechnet.

Das Volumen der Messkapillare pro Millimeter ihrer Länge war 1,22.10<sup>-4</sup>  $cm^3/mm$ , einem Teilstrich der Skala des Mikrometerokulars entspricht 2,94.10<sup>-2</sup> mm Länge der Kapillare, woraus eine Volumenveränderung des flüssigen Sauerstoffes im Dilatometer um 3,59.10<sup>-6</sup>  $cm^3$  pro Skalenteilstrich des Mikrometerokulars folgt, was einer Veränderung des spezifischen Volumens des flüssigen Sauerstoffes um 1,29.10<sup>-7</sup>  $cm^3/g$ entspricht. Demzufolge wird der gemessene Zuwachs des spezifischen Volumens  $\Delta V$  des flüssigen Sauerstoffes durch folgenden Ausdruck gegeben:  $\Delta v = 1,29.10^{-7} \cdot \delta$ , (1)

wo  $\delta$  die abgelesene Zahl der Skalenteilstriche des Mikrometerokulars bedeutet.

Das Magnetfeld in der Spule 8 war nicht ganz homogen und es wurde daher genau längs der Spulenachse ausgemessen, wonach durch entsprechendes Planimetrieren das mittlere Quadrat H<sup>2</sup> der magnetischen Feldstärke im Raume des Dilatometergefässes 1, längs seiner Achse, in Abhängigkeit von der Stromstärke *I* ausgewertet worden ist.

Folgende Beziehung wurde erhalten:

2

đ

1 7

ŝ

c

$$H^2 = 2,29.10^3. I^2.$$
 (2)

#### II. Messergebnisse

Wie bereits in der ersten Abhandlung gesagt worden ist (3. S. 279), setzt sich der Volumenzuwachs  $\Delta v$  bei der adiabatischen Magnetostriktion aus zwei Effekten zusammen: aus dem Volumenzuwachs  $\Delta_1 v$ , der durch den magnetokalorischen Effekt bedingt ist und aus dem Volumenzuwachs  $\Delta_2 v$  bei der isothermen Magnetostriktion:

$$\Delta v = \Delta_1 v + \Delta_2 v. \tag{3}$$

Der Volumenzuwachs  $\Delta_1 v$  ist durch die magnetokalorische Temperatursteigerung  $\Delta T$  bedingt, wobei

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \cdot \frac{T \cdot H^2}{c_p} \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p \tag{4}$$

ist (3. S. 283). Der Volumenzuwachs  $\Delta_2 v$  bei der isothermen Magnetostriktion ist gleich (3. S. 284):

$$\Delta_2 v = -\frac{1}{2} H^2 D \gamma. \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_T$$
(5)

Wir sehen aus den obigen Ausdrücken (4) und (5), dass die beiden Volumenzuwächse und daher auch der gesamte Volumenzuwachs  $\Delta v$  bei der adiabatischen Magnetostriktion proportional dem Quadrate der magnetischen Feldstärke und somit auch dem Quadrate der Stromstärke in der Spule sein muss. Demzufolge muss also das Verhältniss  $\Delta v/I^2$  bei einer Reihe von Messungen, die bei gleichen Bedingungen durchgeführt worden sind, in Grenzen der Messgenauigkeit unverändert bleiben.

Die obige Schlussfolgerung wurde an einer Reihe von Messungen geprüft und hat sich in Grenzen der Messgenauigkeit als richtig erwiesen. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich in der Tabelle, wobei in Kolonne I die in der Magnetspule gemessene Stromstärke in Amp., in Kolonne II die im Mikrometerokular abgelesene Zahl der Skalenteilstriche und in Kolonne III das Verhältniss des nach Gleichung (1) berechneten Volumenzuwachses  $\Delta v$  zu dem Quadrat der Stromstärke angegeben ist.

I	II	III
204,0 195,6 201,0 194,4 195,8 190,0 190,6 184,2 184,0 183,0 183,0 180,6 177,2 180,4	IS IS IS IS IS IS IS IS IS IS IS IS IS I	4,6.10-11 5,1 ,, 4,8 ,, 5,1 ,, 5,0 ,, 4,3 ,, 5,3 ,, 3,8 ,, 3,8 ,, 3,8 ,, 3,8 ,, 3,9 ,, 4,0 ,, 4,1 ,, 4,8 ,,

-		1		1	1		
	2	h	e	1		e	
	<b>er</b>		5			~	

Aus den in der Tabelle angeführten Werten berechnen wir den Mittelwert des gemessenen Volumenzuwachses  $\Delta v$  des flüssigen Sauerstoffes bei adiabatischen Magnetostriktion und erhalten:

$$\Delta v = 4.5.10^{-11} I^2 \tag{6}$$

mit einer mittleren Genauigkeit von ca 12%. Das Ablesen an der Mikrometerskala des Okulars war nicht genauer als nur bis auf 1-2 Teilstriche möglich, was im Einklang mit der oben erhaltenen Genauigkeitsgrenze steht.

#### III. Kompressibilität

Wir wollen nun aus dem gemessenen Mittelwert (6) der adiabatischen Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes seine isotherme Kompressibilität berechnen. Zu diesem Zwecke werden wir die Volumenzuwächse  $\Delta_1 v$  und  $\Delta_2 v$  in Abhängigkeit von der Stromstärke *I* ausdrücken, wonach wir aus der Gleichung (3) den gesuchten Wert der isothermen Kompressibilität  $\gamma$  berechnen können.

Wir setzen in den Ausdruck (4) die Messtemperatur  $89,4^{\circ}$  K und den Mittelwert des Quadrates der magnetischen Feldstärke (2) ein, wobei wir die Werte für  $c_p$  und  $\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p$  der ersten Abhandlung entnehmen (3. S. 283); damit erhalten wir:

 $\Delta v = 8, 6.10^{-9}$ .  $I^2$ ,

woraus folgt:

Weitere Versuche über die Magnelostriktion des flüssigen Sauerstoffes 85

$$\Delta_1 v = -\frac{1}{D^2} \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_p \Delta T = 3,03.10^{-11}. l^2, \tag{7}$$

wo wir für die Dichte des flüssigen Sauerstoffes 1,12  $g/cm^{B}$  gesetzt haben (2).

In den Ausdruck (5) setzen wir die oben angeführten Werte und den Wert für  $\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_T$  aus der ersten Abhandlung (3. S. 285) ein, was uns zu folgendem Ausdruck führt:

$$\Delta_2 v = 8,9.10^{-2} \cdot \gamma \cdot I^2. \tag{8}$$

Wir setzen in die Gleichung (3) die Ausdrücke (6), (7) und (8) einworauf wir die gesuchte isotherme Kompressibilität des flüssigen Sauerstoffes berechnen:

 $\gamma = 1,7.10^{-10} \ cm^2/dyn,$ 

oder

es be

(6)

abz.

Kom

into and

$$\gamma = 1,6.10^4 \ cm^2/kg$$

Der hier erhaltene, auf  $ca \ 12^{0}/_{0}$  genaue Wert der isothermen Kompressibilität des flüssigen Sauerstoffes stimmt sehr gut mit dem Wert  $1,72.10^{-4} \ cm^{2}/kg$  überein, den BAER (1) aus der von ihm gemessenen Schallgeschwindigkeit im flüssigem Sauerstoff berechnete.

#### Streszczenie

Stwierdzone poprzednio przez autora zjawisko adiabatycznej magnetostrykcji ciekłego tlenu zostało obecnie zmierzone dokładniej za pomocą nowej aparatury przy użyciu zamkniętego dylatometru.

Na podstawie wyników tych pomiarów autor obliczył spółczynnik izotermicznej ściśliwości ciekłego tlenu i otrzymał wartość 1,6.10<sup>-4</sup>  $cm^2/kg$ . Średni błąd pomiarów wynosi około 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

#### Literaturverzeichnis

1. BAER, R.: Nature 135, 153 (1935).

- 2. DEWAR, J.: Chem. News 84, 4 (1916).
- 1. WOLFKE, M.: Acta Phys. Polon. 6, 278 (1937).

# Untersuchungen der Absorption des CS<sub>2</sub>-Dampfes im SCHUMANNgebiet

# Badania nad absorpcją pary $CS_2$ w SCHUMANNOWSKIEJ dziedzinie widma

## Von E. HAUPTMAN, Warschau, Institut für Experimentalphysik der Josef Pilsudski Universität

(Eingegangen am 26. April 1938)

Es wurde das Absorptionsspektrum des  $CS_2$ -Dampfes untersucht und die drei Grundschwingungen des gestreckten  $CS_2$ -Moleküls festgestellt. Für die antisymmetrische- und die Deformationsschwingung ergaben sich grössere Werte als nach BAILEY und CASSIE im Ultrarotspektrum, dagegen ergab die symmetrische Schwingung den von KRISHNAMURTI im RAMANspektrum erhaltenen Wert. Zwei andere Wellenzahldifferenzen konnten keinen bekannten Schwingungen des  $CS_2$ -Moleküls zugeschrieben werden. Die Frage nach dem Ursprung dieser Wellenzahldifferenzen muss noch offen gelassen werden.

Die Frage nach den Verhältnissen in einem hochangeregten Molekül hat sehr viele Physiker beschäftigt. Die im SCHUMANNultraviolett auftretenden Molekülspektren entsprechen dem Übergang in einen höheren Elektronenzustand — es sind daher Elektronenbanden. H. J. HENNING (3) hat u. a. auch das  $CO_2$ -Spektrum eindeutig geklärt. Da nun das  $CS_2$ -Molekül nach den Daten des Ultrarot- und RAMANspektrums dieselbe gestreckte Form hat, wie das  $CO_2$ -Molekül, schien es von Interesse das Ultraviolettspektrum des  $CS_2$ -Moleküls zu untersuchen.

Zur Untersuchung des  $CS_2$ -Dampfes wurde ein Vakuumspektrograph der Firma C. LEISS (5) benutzt. Das bis 1672 Å reichende Wasserstoffkontinuum diente als Hintergrund für die Absorptionsaufnahmen. Die selbstgebaute wassergekühlte  $H_2$ -Lampe wurde mit Strom von 0,9 Amp. bei 3000 V gespeist. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, war die Absorptionsschicht A vom Leuchtraum L der Lampe durch das mit Pizeïn angekittete Flussspatfenster  $F_1$  getrennt, und die Kittstelle mit einer 0,5 mm





A — Absorptionsschicht; B — Verschiebbare Platte; C — Grundplatte mit Planschliff zum Ansetzen an den Spektrographen; D – Vorderplatte mit Konus zum Aufsetzen des Absorptionsgefässes K; D — Messingrohr mit angekitteten Fenster  $F_2$ ;  $F_1$  und  $F_2$  — Flussspatfenster; G — eine von den drei Schrauben (zwei andere nicht eingezeichnet); K — Absorptionskammer — Absorptionsgefäss;  $L - H_2$ -Lampe — innerer Kanal; M — Überwurfsmutter; O — Glasfenster zur Paralleleinstellung der Fenster  $F_1$  und  $F_2$ ; P — Ansatz zum Füllen mit der untersuchten Substanz; S — Spektrographenraum; Sr — eine von den drei Stellschrauben (zwei andere nicht eingezeichnet);  $b_1$  und  $b_2$  — zwei Boa - Federkörper.

dicken Aluminiumhaube und einer Schellackschicht vor CS2-Dämpfen geschützt. Das Fenster  $F_2$  schloss den Spektrographenraum s vom Absorptionsraum ab. Es war an ein Messingrohr (Fig. 1) gekittet und durch eine Überwurfsmutter vor dem Abspringen geschützt. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, war die Absorptionskammer so eingerichtet, dass die Dicke der absorbierenden Schicht durch Drehen der Stellschrauben sr verändert werden konnte. Die Boa-Federkörper  $b_1$  und  $b_2$  gestatteten anfänglich eine luftdichte Verschiebung der Platte B mitsamt dem Rohr E. Während des Gebrauches zeigte sich im Federkörper  $b_1$  eine undichte Stelle, infolgedessen musste die Dicke der absorbierenden Schicht fixiert und das Leck verkittet werden. Durch den Stutzen s (Fig. 2) wurde die Substanz in den Ansatz P gegossen. Zwischen Pumpe und Absorptionskammer wurde der manometerartige Quecksilberverschluss Qv und die Kühlschlange Sp eingebaut. Da die Dicke der Absorptionsschicht nicht verändert werden konnte, wurde der Dampfdruck in der 2,5 mm dicken Schicht durch Eintauchen des Ansatzes P mit der Substanz in Kältemischungen variiert.

Als Vergleichsspektrum diente ein Vakuumfunken zwischen Aluminiumelektroden. Der Bau der Funkenkammer ist ohne weiteres aus Fig. 3 ersichtlich. Um das den Funkenraum vom Spektrographen abschliessende Flussspatfenster vor Zerstäubungsprodukten zu schützen, wurde eine von

đ,



FIG. 2

A — Quecksilberauffänger; Qu — Quecksilberventil;  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  — Hähne zum Regulieren des Druckes in dem ERLENMAYERkolben;  $O_1$  und  $O_2$  — Glassfenster zum Paraleleinstellen der nicht eingezeichneten Flussspatfenster; P — Ansatz zum Füllen mit der untersuchten Substanz; S — Stutzen mit angeschliffener Deckkappe zum Eingiessen der untersuchten Substanz; Sk — Millimeterskala; Sp — Auffangspirale;

LOCHTE-HOLTGREVEN erstmalig benutzte Vorrichtung mit Wasserstoffgegenströmung an die Kammer angebaut (Fig. 3a). Der Wasserstoff wurde durch eine dreistufige GAEDE-Quecksilberpumpe fortwährend in Strömung gehalten. Die Spannung an den Elektroden betrug 10 KV. Um die Kondensatoren möglichst stark aufzuladen, wurde ein rotierender Funkenunterbrecher eingeschaltet. Der zur Füllung der Funkenkammer dienende Wasserstoff wurde elektrolytisch erzeugt, in einer glühenden Kupferröhre von Sauerstoffspuren befreit, und mit  $CaCl_2$  und  $P_2O_5$  getrocknet. Die Wasserstofflampe war mit reinstem, durch ein glühendes Palladiumröhr-



FIG. 3 und 3a

A — Gehäuse der Funkenkammer; B — Eingeschliffenes Kühlgefäss; C — Wassergekühlte Schliffe die das Drehen der eingekitteten Elektroden E ermöglichen; D — Anhalteringe die gleichsam die Zuleitung des Stromes waren; E — Wassergekühlte Elektrodenhalter; E' — Aluminiumelektroden; F — Druckrohr der LOCHTE-HOLTGREVEN — Vorrichtung; F' — Saugrohr der LOCHTE-HOLTGREVEN — Vorrichtung; K — Schraubenklemme zum Zusammendrücken des Kautschuckrohres; S — Spektographenschliff.

chen diffundierendem Wasserstoff gefüllt. Die SCHUMANNplatten wurden vom Verfasser selbst nach Vorschrift von V. SCHUMANN (6) hergestellt.

Wie bereits erwähnt, wies die Absorptionskammer eine undichte Stelle auf, es liess sich daher trotz aller Sorgfalt das Eindringen geringer Luftmengen nicht ganz verhindern. Der Luftdruck stieg in der Absorptionskammer in einer Stunde um 2 mm Hg. Um einen eventuellen Einfluss der eindringenden Luft in Rechnung zu ziehen, wurden 3 Leeraufnahmen auf einer Platte gemacht, die erste gleich nach dem Auspumpen und Schliessen des Quecksilberverschlusses. Nach einstündiger Belichtung wurde eine Pause von 30 Minuten eingeschaltet und eine zweite Aufnahme, ebenfalls mit einstündiger Belichtungszeit, ohne Öffnen des Quecksilberverschlusses gemacht. Jetzt wurde das Absorptionsgefäss von der während der  $2^{1}/_{2}$  Stunden eingedrungen Luft befreit und die dritte Aufnahme ebenfalls mit einstündiger Belichtungszeit gemacht. Da sich kein Unterschied in den erhaltenen Spektren beobachten liess, ist anzunehmen, dass die eingedrungene Luft in 2,5 mm Schichtdicke keine bemerkbare Absorption aufweist.

In Fig. 4 sind die den Verlauf der  $CS_2$ -Absorption wiedergebenden Aufnahmen dargestellt, die auf folgende Weise gemacht wurden. Nach sorgfältigem Auspumpen der Absorptionskammer wurde eine Leeraufnahme gemacht (1 in Fig. 4). Nachher wurden in den Ansatz P etwa 5 cm<sup>3</sup>  $CS_2$ gegossen und in verflüssigter Luft zum Erstarren gebracht. Auch die Spirale Sp (Fig. 2) war in flüssige Luft getaucht. So wurde die zweite Leeraufnahme erhalten (2 in Fig. 4). Nun wurde der Ansatz P in ein Kältebad mit reiner erstarrter Kohlensäure (Temp.  $\sim -78^{\circ}$ ) gebracht. Es trat eine Reihe diskreter Absorptionsbanden auf, die immer schwächer werdend in eine breite Bande übergingen. Weiter erschienen noch sieben Banden, die ebenfalls in ein breite Bande ausliefen. Jedoch liegen dieselben bereits im Viellinienspektrum des Wasserstoffes und konnten daher nicht zu den Messungen herangezogen werden. Die letzten Aufnahmen mit dieser Platte (4 und 5 in Fig. 4) wurden bei  $0^{\circ}$  und  $22^{\circ}C$  gemacht. Wie ersichtlich, geht die  $CS_2$ -Absorption aus einer diskreten in eine kontinuierliche über.

Ähnlich wurden die Aufnahmen 1a bis 5a erhalten (Fig. 4)\*.

Die Aufnahme 5a in Fig. 4 eignet sich, der Reinheit wegen, am besten zum Photometrieren. Deshalb wurden alle Daten aus dem Mikrophotogramm dieser Aufnahme abgeleitet. Wie ersichtlich, werden die übrigen Aufnahmen von den Aluminiumlinien teilweise überlagert; dabei sind die übergreifenden Enden in ihrer relativen Lage wegen der schwachen Krümmung der Linien nicht massgebend. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass nur die Mikrophotometerkurven zu den Messungen herangezogen wurden. Leider war es nicht möglich zu den Intensitäten überzugehen.

Aus den Mikrophotometerkurven ist ersichtlich, dass eine Reihe von übereinandergelagerten Banden auftritt (Fig. 5). Die breite verwaschene Bande scheint auch aus drei Teilbanden zu bestehen, die besonders gewertet werden sollen. Im ganzen ergaben sich 54 Banden. Ihre Wellenzahlen sind in Tab. I gesammelt.

<sup>\*</sup> Zu Aufnahme 5a ist erläuternd zu sagen, dass die Auffangspirale Sp (Fig. 2) bei den Aufnahmen mit verflüssigter Luft gekühlt wurde, während der Ansatz P (Fig. 2) mit  $CS_2$  auf höherer Temperatur gehalten wurde. Der Schwefelkohlenstoff destillierte daher langsam aus P nach Sp über. Als das Eisbad nach der Aufnahme 5a entfernt wurde, stellte sich heraus, dass das Gefäss P leer war. Dies ist der Grund dafür, dass die Mikrophotometerkurve einen flächeren Verlauf aufweist, und dass die langwelligsten Banden, die nach 4a auch auf dieser Aufnahme auftreten sollten, vom  $H_2$ -Kontinuum völlig überstrahlt sind (vgl. 4 mit 5a—beide bei  $0^0C$  aufgenommen).





Die Banden der Absorption des  $CS_2$ -Dampfes bei verschiedenen Temperaturen



Zwei Mikrophotogrammkurven übereinandergelagert zum Hervorheben der Koinzidenz der Banden. Die genaue Einstellung der beiden Platten (4 und 4*a*) wurde durch Einstellen auf das Viellinienspektrum des *H*<sub>2</sub> erzielt.

Nr	<i>v cm</i> <sup>-1</sup>	Nr	y cm <sup>-1</sup>	Nr	v cm <sup>-1</sup>	Nr	y cm <sup>−1</sup>
	10110		50000		20000	10	51051
1	48112	15	50929	29	52602	43	54854
2	48519	16	51047	30	52710	44	55031
3	48941	17	51130	31	52864	45	55154
4	49100	18	51304	32	52988	46	55255
5	49318	19	51470	33	53204	47	55532
6	49382	20	51536	34	53271	48	55685
7	49740	21	51654	35	53395	49	55801
8	49833	22	51747	36	53642	50	56078
9	50010	23	51853	37	53741	51	56673
10	50138	24	51980	38	53906	52	57426
11	50263	25	52086	39	54103	53	58305
12	50536	26	52201	40	54235	54	5919 <b>9</b>
13	50651	27	52362	41	54372		
14	50868	28	52487	42	54562		

Tabelle I

Die mit der Klammer verbundene Wellenzahlen beziehen sich auf die breite Bande.

Ein grosser Teil der Wellenzahlen liess sich in Schwingungsfolgen gruppieren. Nach Tabelle II ergeben sich 14 Banden mit der Wellenzahldifferenz 406,4  $cm^{-1}$ , 9 Banden mit der Wellenzahldifferenz 655,6  $cm^{-1}$ , und 4 Banden mit der Wellenzahldifferenz 1547  $cm^{-1}$ . Diese drei Wellenzahldifferenzen entsprechen den drei Schwingungstypen des  $CS_2$ . Die Differenz 655,6  $cm^{-1}$  entspricht der von KRISHNAMURTI (4) im RAMANspektrum zu 655,5  $cm^{-1}$  gemessenen Schwingung  $v_1$ , die Differenz 406,4  $cm^{-1}$  entspricht der Deformationsschwingung  $v_2$ , die bei DENNISON und WRIGHT (2), im Ultrarotspektrum gemessen, den Wert 396,8  $cm^{-1}$  hat, und die dritte, antisymmetrische Schwingung, der von BAILEY und CASSIE (1) der Wert 1523  $cm^{-1}$  zugeschrieben wird, hat bei uns den Wert 1547  $cm^{-1}$ .

Nr	v cm-1	Diff.	v-Typus	Nr	v cm-1	Diff.	v-Typus
1 2 3 4 5 6	48112 48519 48941 49318 49740 50138 50526	407 422 377 422 398 398	im Mittel 406 <u>+</u> 7; <sub>V2</sub>	1 2 3 4 1 2	49100 50651 52201 53741 48519 49382	1551 1550 1540 863 881	$1547 \pm 4;$
8	50929 51304	<b>39</b> 3 375		3 4	50263 51130	867 850	$\begin{array}{c} 869 \pm 6; \\ \nu_3 - \nu_1 \end{array}$
10 11 12	51747 52201 52602	448 454 401		5 6 7	51980 52864 53741	884 877	
13 14	52988 53395	407		1 2	51047 52362	1315 1280	1326 <u>+</u> 32; ?
1 2 3	50010 50651 51304	641 653	im Mittel	3 4	53642 55031	1389	
4 5	51980 52602	676 622 669	656 ± 8; <sup>v</sup> l	1 2 3	50868 51654 52487	786 833 784	803 <u>+</u> 13;
6 7 8	53271 53906 54562	635 656		4 5	53271 54103	832 751	Ŷ
9	55255	693		6 7	54854 55685	831	

1000		1	TT
1 2	he	I A	
1 4	υς.		11

Weiter konnte die Kombinationsschwingung  $v_3 - v_1$  mit dem Wert 869  $\pm 6$  cm<sup>-1</sup> festgestellt werden. Dieser Wert stimmt gut mit dem von BAILEY und CASSIE (6) erhaltenen Wert 878 cm<sup>-1</sup> \* überein.

<sup>\*</sup> Berechnet man  $v_3 - v_1$  aus den von BAILEY und CASSIE im Ultrarotspektrum und von KRISHNAMURTI im RAMANspektrum erhaltenen Einzelwerten  $v_3$  und  $v_1$ , so ergibt sich für diese Kombinationsschwingung der Wert 867,5 cm-1, statt des experimentell festgestellten Wertes 878 cm-1. Aus unseren Daten ergibt sich 891 cm-1 statt 869 cm-1.

Ausserdem wurden zwei weitere Bandenfolgen mit den Wellenzahldifferenzen 1326  $cm^{-1}$  und 803  $cm^{-1}$  gefunden.

Diesen Schwingungszahlen konnten keine Normalschwingungen oder Kombinationen davon zugeordnet werden. Die Wellenzahldifferenz 1326 cm<sup>-1</sup> könnte, dem Werte nach, der Oberschwingung von v<sub>1</sub> angehören, es ist

aber kaum denkbar, das diese im Abstand 396  $cm^{-1}$  ( $v_2$ !) von einer zur  $v_1$  Schwingungsfolge gehörenden Absorptionsbande eine neue Folge von vier Banden geben sollte.

Die Periodizität der Differenzwerte der zweiten Schwingungsfolge (803 cm<sup>-1</sup>): 786, 833, 784, 832, 751, 831 ist etwas auffallend und es könnte der Versuch gemacht werden zwei (Fig. 6) um 786 gegeneinander verschobene Folgen zu bilden mit einem mittleren Wert von etwa 1603. Da jedoch keine derartige Normalschwingungen (1603 sowie 786)



(Schematisch).

bekannt sind, wurde lediglich eine Folge mit dem Differenzwert 803  $cm^{-1}$ angenommen.

Von den gefundenen Banden konnten 17 in keine Folge eingereiht werden (s. Tab. III).

Nr	v cm <sup>-1</sup>	Nr	v cm <sup>-1</sup>	Nr	v cm <sup>-1</sup>	Nr	v cm <sup>-1</sup>
1 2 3 4 5	49833 51470 51536 51853 52086	6 7 8 9	52710 53204 54285 54872	10 11 12 13	55154 55532 55801 56078	14 15 16 17	56673 57426 58305 59199

Tabelle III

Zum Schluss sei es mir gestattet an dieser Stelle dem Hochverchrten Herrn Prof. Dr. S. PIENKOWSKI für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine wertvollen und wohlwollenden Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Auch möchte ich nicht versäumen Herrn Doz. Dr. A. JABLONSKI für sein teilnehmendes Interesse zu danken.

#### Streszczenie

Badano absorpcję pary  $CS_2$  w dziedzinie SCHUMANNA. W badanym obszarze otrzymano ogółem 54 pasm, które można było ugrupować w 6 ciągów; 4 ciągi przyporządkowano własnym oscylacjom cząsteczki  $CS_2$ . Pasma o różnicy liczb falowych 407  $cm^{-1}$  przyporządkowano drganiu deformacyjnemu  $v_2$ ; dla drgania symetrycznego  $v_1$  otrzymano wartość 656  $cm^{-1}$ , a dla drgania antysymetrycznego  $v_3$ —wartość 1547  $cm^{-1}$ . Dla dwuch drgań własnych cząsteczki, a mianowicie dla  $v_2$  i  $v_3$ , otrzymano w niniejszej pracy wartość większą, aniżeli BAILEY i CASSIE w widmie podczerwonym. Natomiast dla  $v_1$  otrzymano wartość bardzo bliską do wartości otrzymanej przez KRISHNAMURTIEGO w widmie RAMANOW-SKIM. Pasma o różnicy liczb falowych 869  $cm^{-1}$  przyporządkowano drganiu kombinacyjnemu  $v_3$ — $v_1$ . Pozatem znaleziono dwa ciągi pasm, których nie można było przyporządkować żadnemu z drgań własnych lub ich kombinacyj. Są to ciągi o różnicach liczb falowych 1326 i 803  $cm^{-1}$ .

#### Literaturverzeichnis

- 1. BAILEY, C. R. and CASSIE, A. B. D.: Proc. Roy. Soc. (A) 132, 236 (1931).
- 2. DENNISON, D. M. and WRIGHT, N.: Phys. Rev. 38, 2077 (1931).
- 3. HENNING, H. J.. Ann. der Phys. (5) 14, 856 (1932).
- 4. KRISHNAMURTI, K.: Ind. Journ. of Phys. 5, 109 (1930).
- 5. LEISS, C.: ZS. für Phys. 44, 135 (1927).
- 6. SCHUMANN, V. Ann. der Phys. (4) 5, 349 (1901).

Acta Phys. Pol. 7 (1938)

## TREŚĆ-CONTENTS-SOMMAIRE-INHALT

S. ZAMENHOF. New method of sensitive temperature and pressure measurement	I
F. J. WIŚNIEWSKI. Structure des noyaux atomiques	5
M. WOLFKE. Über das Gegenwirkungsgesetz in der Elektrodynamik stationärer Strom-	
kreise	10
A. JABLOŃSKI. Ist die Grundpolarisation temperaturabhängig?	15
T. ZAMŁYŃSKI. Über den Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des	
Cadmiumdampfes	24
J. NIKLIBORC. Über den Mechanismus der Wasserstoffdurchdringung durch Quecksilber	34
S. MROZOWSKI. Über den Polarisation der Bandenfluoreszenz einiger Metalldämpfe	45
H. JURASZYŃSKA und M. SZULC. Über das Bandenspektrum des ionisierten Magnesium-	
deutrids ( <i>MgD</i> +)	49
S. SZCZENIOWSKI 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. WOLFKE. Weitere Versuche über die Magnetostriktion des flüssigen Sauerstoffes	8 I
E. HAUPTMAN. Untersuchungen der Absorption des CS2-Dampfes im SCHUMANNgebiet	86
F. J. WIŚNIEWSKI. Errata: "Essai d'une théorie du noyau"	95

Fasc. 1