ACTA PHYSICA POLONICA



TOM IV, ZESZ. 3 VOL. IV, FASC. 3

WARSZAWA 1935

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Orders and inquires concerning Acta Physica Polonica — complete sets, volumes and single fascicules as well as other

Polish scientific periodicals

published before and after the war, regularly and irregularly, are to be sent to:

Export and Import Enterprise "RUCH"

Warszawa 1, P.O. Box 154, Poland Ask for catalogues, folders and sample copies.

ACTA PHYSICA POLONICA

TOM IV, ZESZ. 3 VOL. IV, FASC. 3

WARSZAWA 1935

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWE J

Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Fizycznego Conseil de la Société Polonaise de Physique

Przewodniczący – Président:

Cz. Bialobrzeski, Profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Wice-przewodniczący - Vice-président:

Dr. Stefan Pieńkoroski, Profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Członkowie Zarządu – Membres du Conseil:

- Dr. Władysław Kapuściński, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie
- Dr. Stanislam Mrozowski, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie
- Dr. Stanisłaro Werner, Docent Politechniki Warszawskiej
- Członkowie Zarządu, Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa -

Membres du Conseil, Présidents des Sections de la Société,

- Dr. Aleksander Jabloński, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego
- Dr. Stanislaro Loria, Profesor Uniwersytetu J. Kazimierza, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego
- Dr. Józef Patkomski, Profesor Uniwersytetu Stefana Batorego, Przewodniczący Oddziału Wileńskiego
- Dr. Jan Weyssenhoff, Profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego

Redaktor: Prof. Dr. Stefan Pieńkowski Wydawca: Polskie Towarzystwo Fizyczne.

Maximilian Plotnikow, jr.

Über den photogaskinetischen Effekt.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institute der technischen Fakultät der Universität Zagreb, Dir. Prof. Dr. 1. Plotnikow).

Inhalt: Es wird der Transformationskoeffizient des photogaskinetischen Effektes beim System: Luft — platiniertes Platin — Kaliumchlorid (als Verschlussplatte) gemessen. Es wird die Herstellungsweise der optisch klaren KCl-Platten aus der Schmelze näher beschrieben.

1. Einleitung.

In der früheren Abhandlung¹) wurde die thermophotometrische Methode der Strahlungsenergiemessung, die sich auf der Anwendung des photogaskinetischen Effektes gründet, ausführlich beschrieben. Als Verschlussplatte wurde bei diesen Messungen die Quarzplatte benutzt. Da diese von etwa 5 μ angefangen im Wärmegebiete totale Absorption besitzt, so könnte dieses Strahlungsgebiet zur Transformation in kinetische Energie des Gases nicht ausgenutzt werden und es war deshalb erwünscht, die Messungen auch auf dieses Gebiet auszubreiten. Zu diesem Zwecke wurde als Verschlussplatte eine *KCl* - Platte genommen, deren Durchlässigkeit noch bis 24 μ reicht. Da die käuflichen Sylvinplatten sehr kostspielig sind, so wurde zu ihrer Herstellung eine künstliche Methode (aus der Schmelze), die zuerst von K y r o p o u l o s²) und K o r t h³) kurz beschrieben wurde,

¹⁾ M. Plotnikow, jr. Acta Physica Polonica, II, 335, 1933.

²⁾ S. Kyropoulos. ZS. f. anorg. Chem. 154, 308, 1926.

³⁾ K. Korth. ZS. f. Physik 84, 677, 1933.

in verbilligter und etwas veränderter Form, verwendet. Es wurden auch einfache Vorrichtungen zum Schneiden, Schleifen und Polieren getroffen. Da man auf diese Weise leicht zu grossen optisch klaren Kalotten (bis 7---8 cm Durchmesser) kommen kann, aus denen man selbst Platten beliebiger Dicke und Prismen herstellen kann und da anzunehmen ist, dass auch in manchen anderen Instituten das Bedürfnis zur billigen Herstellung dieser Gegenstände entstehen könnte, so halte ich es für angebracht, eine kurze Beschreibung der dabei gesammelten Erfahrungen zu geben.

2. Herstellung der KCl-Platten.

Die Methode von Kyropoulos und Korth besteht darin, dass man in einem grossen Platintiegel, der sich in einem elektrischen Ofen befindet, KCl oder ein anderes Salz schmilzt und in die Schmelze ein Platinrohr, das durch kalte Luft oder Wasser durchströmt wird, eintaucht. Von dieser kalten Stelle aus beginnt eine feste Kalotte radial anzuwachsen. Es wurde auch eine besondere mikrometrische Vorrichtung getroffen, die ein langsames Heben des Rohres gestattete. Diese Metode wurde auf die Weise vereinfacht und verbilligt, dass man anstatt des Platintiegels einen "Sinterkorundtiegel" von Siemens-Halske, Berlin (No. 101073, 110 mm Höhe, oben 120 mm unten 80 mm Breite, 8 mm Wandstarke, 500 cm³ Volumen) verwendete. Der elektrische Ofen eigener Konstruktion konnte mit einem Strom bis 9 A bei 110 V Netzspannung gespeist werden. Mittels eines Stativs konnte ein doppeltes Stahlrohr (innerer Durchmesser 5×6 mm, äusserer 8×9 mm), das am unteren Ende chromiert war und durch das das Leitungswasser floss, in die Schmelze eingetaucht werden. Die günstigste Wasserdurchflussgeschwindigkeit konnte entweder mit einem Messzylinder (nach Volumen - Zeit) oder durch die Temperatur des ausfliessenden Wasser kontrolliert werden. Die übrigen günstigsten Versuchsbedingungen dazu, um eine grosse Kalotte, die später keine Risse ergab, zu erhalten, wie die Geschwindigkeit des Wachstums, die Stromstärke während des Wachstums, die Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens usw. musste man durch spezielle Vorversuche und Einübung herausfinden. Wenn das Stahlrohr 2-4 mm tief in die Schmelze eingetaucht wird, beginnt die Kalotte sofort zu wachsen. Wenn sie eine Grösse von etwa 3 cm Durchmesser erreicht hat, wird das Rohr etwas gehoben und man lässt sie ruhig weiter wachsen. Nachdem die Kalotte die gewünschte Grösse (7-8 cm Durchmesser) erreicht hat (was 1-11/2 Stunde dauerte) hebt man etwas den Deckel des Ofens, fasst mit einer vorgewärm-

196

ten Zange den oberen engen Teil der Kalotte an und löst sie mit einer Drehbewegung des Rohres von diesem los. Das Rohr wird jetzt entfernt, der Deckel gehoben und in dem Tiegel ein Dreieck von dicken Quarzröhren aufgehängt. Auf dem Dreieck befindet sich eine Glimmerplatte. Auf diese legt man die Kalotte nieder. Man muss aufpassen, dass das





Elektrischer Ofen mit dem Sinterkorundtiegel T, dem Wasserzirkulationsrohr R, zur Herstellung der Schmelzflusskristalle K.

Dreieck nicht in die Schmelze eintaucht. Der Tiegel wird mit einer Glimmerplatte, sowie der Ofen mit dem Deckel bedeckt. Auf diese Weise kühlt sich die Kalotte im zugedeckten Tiegel langsam ab. Jetzt wird der Ofen unter stufenweise abnehmendem Strom 12 Stunden stehen gelassen, nachher wird der Strom ganz ausgeschaltet. Der Ofen kühlt sich noch etwa 15 Stunden ab, bis er die Zimmertemperatur erreicht; erst dann kann die Kalotte herausgenommen werden. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, dass die Oberfläche des Ofens mit Aluminiumbronze und Wasser-Glas bestrichen wird, weil dadurch die Abkühlungsgeschwindigkeit vermindert wurde. In der Fig. 1 ist der Schnitt der ganzen Apparatur abgebildet. In der Fig. 2 ist die Photographie der Kalotte wiedergegeben.

Mittels einer Handsägevorrichtung, deren Konstruktion aus der Fig. 3 ersichtlich ist, wurde der obere und untere Teil abgesägt und weiter bis zur gewünschten Dicke abgeschliffen. Zum Schleifen wurde eine



Fig, 2. Die *KCl* - Kalotte. (Schmelzflusskristall).

elektrische Bohrmaschine (s. Fig. 4) verwendet, bei der statt des Bohrers eine flache Gusseisenscheibe angebracht wurde, an die Glaspapier verschiedener Feinheit mittels einer alkoholischen Lösung von Schellack und Kampfer (4:1) aufgeklebt werden konnte. Die KCl-Scheibe wurde mittels Kanadabalsam an eine Glassplatte angekittet und mit der Hand vorsichtig an die rotierende Scheibe angedrückt. War eine Fläche genügend abgeschliffen, so wurde, durch vorsichtiges Abwaschen mit Xylol, die Scheibe von der Glasplatte losgetrennt, die geschliffene Seite angekittet und die andere Seite ebenfalls geschliffen. Das Polieren fand auf die Weise statt, dass man auf weiche Tücher Schmiergelpuver, Eisenoxydpulver (Polierrot) aufstreute und mit der Hand vorsichtig polierte. Die Hand musste in einem Lederhandschuh sein, weil ein Berühren der KClPlatte mit feuchten Finger auf sie schädlich wirkte. Das Abwaschen von Polierrot fand mit Petroläther statt.

Eine solche polierte Platte von 5 mm Dicke wurde an Stelle der Quarzplatte in den Strahlungsempfänger des Thermophotometers eingelegt und vorsichtig mit schwach erwärmten flussigen "Selenka" Glaserkitt angekittet. Die Messungen wurden auf die früher beschriebene Weise durchgeführt.



Fig. 3. Die Handsäge.



Fig. 4. Die Schleifmaschine.

3. Messergebnisse.

Die Messung des Transformationskoeffizienten in der früheren Mitteilung fand mit der Quarzverschlussplatte statt. Quarz besitzt im langwelligen Gebiete eine selektive Absorption bis 4,75 μ , wo schon die totale Absorption beginnt. Nach Dreisch¹) besitzt das Quarzglas zwei Absorptionstreifen: einen stärkeren bei 2,75 μ und einen schwächeren bei 3,75 μ .

Bei den früheren Messungen der Durchlässigkeit der Quarzplatten mit dem Thermophotometer bei verschiedenen Strahlern kommt aus diesen Grunde nur das Gebiet bis 4,75 µ in Frage. Die Bestimmung der Durchläs-

1) Th. Dreisch. ZS. f. Physik, 42, 426, 1927.

sigkeit erfolgt, wie schon beschrieben wurde, auf die Weise, dass man zuerst direkt die Energie des Strahlers misst, dann vor dem Empfangsreservoir eine Quarzplatte (2 mm Dicke) aufstellt und wiederum misst. Aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten des Tropfens in der Kapillare erhält man den Durchlässigkeitkoeffizienten in Prozenten. Im Gebiete der totalen Absorption konnte man keine Messungen ausführen. Deshalb bekommt man beim Berechnen des Transformationskoeffizienten (d. h. des Verhältnisses der Änderung der Volumenergie der Luft pro Sek. in der Kapillare und der auf die Empfangsplatte auffallenden Strahlungsenergie)

Stachlos	E.10 ⁻³ in	KCl — Verschlussplatte		Quarzplatte		Quarz- absorptions-
Stranier	g.cal sek	L	V	L	V	verlust in %
Hefnerkerze	1,76	2,08	1,16	1,10	0,62	48,1
Schwarzer Körper 1068º abs.	6,18	6,66	3,72	2,78	1,56	58,3
" 1153º abs.	8,41	8,86	4,96	4,29	2,40	51,6
" 1258º abs.	11,92	12,40	6,94	6,52	3,65	47,4
" 1348° abs.	15,68	16,06	8,99	9,11	5,10	43,4

Tabelle 1.

E — auffallende Strahlungsenergie

L — lineare Geschwindigkeit des Tropfens in $\frac{mm}{sek}$

V — Volumenänderung in $\frac{mm^3}{sek}$

einen zu niedrigen Wert, weil alle angewandten Strahler Wellen auch oberhalb 4,75 μ emittieren. Die auffallende Strahlungsenergie wurde auf die Weise berechnet, indem man den theoretischen Wert um den Quarzabsorptionsverlust verkleinerte. Die Änderung der Volumenergie erhält man durch Multiplikation der Volumänderung pro Sek. mit dem Faktor 2,61 (nicht 2,16, wie irrtümlich in der früheren Mitteilung angegeben wurde) bei dem Grammolvolumen von 22,41, oder mit dem Faktor 2,41 bei dem Grammolvolumen von 24,11 (korrigiert auf die Zimmertemperatur + 22° C).

Bei der Verwendung der KCl - Verschlussplatte, die erst bei 15 μ schwach zu absorbieren beginnt und noch bis 24 μ gut durchlässig ist ¹),

¹) H. Kayser. Handb. d. Spektroskopie, 3, 386, 1905.

200

sind die Werte bei der Messung der Quarzabsorptionsverluste gestiegen. Darum wurde auch der Wert des Transformationskoeffizienten etwas grösser, nämlich 1,43% gefunden. Der Verlust durch Reflexion wurde bei der *KCl* - Platte etwa auf 3% geschätzt.



Fig. 5.

 $E - E.10^{-3}$ in $\frac{g.cal}{sek}$ - die auffallende Strahlungsenergie.

L — lineare Geschwindigkeit des Tropfens in $\frac{mm}{sek}$

× - die korrigierten Werte der Kurve II.

H — Hefnerkerze liegt ausserhalb der Kurve II, weil sie ein anderer Strahler ist.

b-a — Quarzabsorptionsverlust.

Aus den eben erwähnten Gründen ist die Geschwindigkeit des Tropfens in der Kapillare bei der *KCl* - Verschlussplatte für denselben Strahler viel grösser, als bei der Quarzverschlussplatte. Diese Vergrösserung der Geschwindigkeit ist desto stärker, je mehr langwellige Strahlen ein Strahler emittiert. Diese Verhältnisse werden durch Tabelle 1 und Fig. 5 illustriert. Die Resultate für Quarz sind auf die Weise erhalten worden, dass man vor das Reservoir mit der KCl - Verschlussplatte eine Quarzplatte stellte.

Der schwarze Körper und die Hefnerkerze waren 50 cm von der Empfangsplatte entfernt. Die Energie ist auf die in der früheren Mitteilung erwähnte Weise berechnet worden und gibt uns die Zahl der g. cal. pro Sek., die auf die "ganze" Empfangsplatte fallen würden, falls keine Verschlussplatte vorhanden wäre, d. h. ohne Strahlungsverlust. Die erhalte-

Strahler	E. 10 ⁻³ in g. cal sek korrigiert auf den Quarzabsorptions- verlust	Quarzplatte L
Hefnerkerze	0,93	1,10
Schwarzer Körper 1068° abs.	2,58	2,78
" 1153° abs.	4,07	4,29
" 1258° abs.	6,26	6,52
" 1348° abs.	8,89	9,11

Tabelle 2.

L — lineare Geschwindigkeit des Tropfens in $\frac{mm}{sek}$

nen etwas kleineren Werte der Geschwindigkeit des Tropfens im Vergleich zu den früheren kann man der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der platinierten Scheibe, die bei den technischen Manipulation entstanden ist zuschreiben. Die Volumenänderung bekommt man, wenn man die Geschwindigkeit des Tropfens mit der Zahl 0,56 (Kapillardurchmesser 0,84 mm) multipliziert.

Kurve I stellt eine Gerade für die *KCl* - Verschlussplatte dar. Kurve II für die Quarzplatte ist keine volle Gerade, weil der Verlust durch Absorption bei verschiedenen Temperaturen des schwarzen Körpers verschieden ist. Wird die Energie auf den Quarzabsorptionsverlust korrigiert (s. Tabelle 2), so fällt die Kurve II mit der Kurve I zusammen.

Die Frage über die Abhängigkeit des Transformationskoeffizienten von der Wellenlänge kann nur durch spezielle Messungen mit monochromatischen Strahlen in einem grossen Spektralbereich entschieden werden. Es drängt sich von selbst des Problem auf, ob man auf irgendwelche Weise bei diesem System: Luft — platiniertes Platin — KCl - Verschlusplatte — die Empfindlichkeit vergrössern könnte. Diese ist von der Grösse der Berührungsfläche mit der Luft und dem Gewicht der Empfangsplatte abhängig; je grösser die erstere und je kleiner das zweite ist, desto grösser muss auch der Effekt sein. Zur Lösung dieser Frage kann man verschiedene Wege einschlagen. Erstens kann man dünne Platinmetallfolien verwenden, dieselben verschieden stark platinieren und mehrere solche Folien hintereinander aufstellen, bis die volle Strahlungsabsorption erreicht ist. Oder man nimmt Platindrahtnetze von verschiedener Maschengrösse, verschiedener Dicke des Drahtes und verschiedener Dichtigkeit des Platinierens, die auch hintereinander aufgestellt werden, bis volle Absorption eingetreten ist.

Die Apparatur ist bei den beschriebenen Versuchsbedingungen schon soweit empfindlich, dass die Ausstrahlung der Hand gemessen werden kann. Stellt man z. B. vor dem Empfänger eine Küvette mit warmen Wasser (16 cm von der Empfangsplatte entfernt) auf und lässt dieses allmählich bis zur Zimmertemperatur abkühlen, so kann man Temperaturdifferenzen bis 4°C messen und bis 2°C noch konstatieren. Das Maximum der Strahlung läge hier etwa bei 10 μ

Stellt man solche langwellige Strahler vor dem Empfänger mit der Quarzverschlussplatte auf, so bekommt man auch einen wenn auch viel schwächeren Effekt, aber aus ganz anderen Gründen. Quarz absorbiert nämlich die Strahlung, erwärmt sich und fängt seinerseits an, eigene Strahlung zu emittieren. Dies ist aber ein sekundärer Effekt, aus dem man, falls man ihn nicht berücksichtigt, falsche Schlüsse ziehen kann.

Die Apparatur reagiert nicht nur auf höher temperierte Körper, sondern auch auf solche, die niedrigere Temperatur als die Zimmertemperatur aufweisen. Stellt man z. B. vor dem Empfänger eine Küvette mit Wasser von niedrigerer Temperatur auf, so läuft der Tropfen in der Kapillare in der entgegensetzten Richtung. Man kann hier auch bis zur Temperaturdifferenz von 4°C messen. In diesem Falle emittiert die Empfangsplatte selbst und das kältere Objekt absorbiert die Strahlung. Darum kühlt sich die Empfangsplatte etwas ab, man bekommt eine Kontraktion des Gasvolumens, was die entgegengesetzte Bewegung des Tropfens verursacht. Beide Erscheinungen (die Bewegung des Tropfens in einer und in der anderen Richtung) folgen denselben Gesetzen und sind gleich stark.

Einige Störungen in den Verlauf bringen die Glas oder Quarzwände der Küvette mit sich, die an der Oberfläche andere Temperatur und eigene Absorption und Ausstrahlung besitzen. Einwandsfreier ist es, derartige Messungen durch Reflexion der Strahlung von der freien Oberfläche der Flüssigkeit mittels eines Spiegels, auszuführen.

Die Vorversuche mit platinierten und berussten Platindrahtnetzen ergaben den Transformationskoeffizienten bis etwa 7% und den Empfindlichkeitswert bis etwa 10⁻⁵ cal. pro cm² sek. Die Ausstrahlung der Hand erwies sich in der Entfernung von 20 cm. bei diesem System gleich etwa 10^{-4} cal. pro cm² sek. Eine Graphitfolie (nach H. Thiele hergestellt) ergab eine noch grössere Empfindlichkeit. Nähere Details über diese Versuche werden in der nächsten Veröffentlichung gebracht.

4. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine einfachere und billigere Methode der Herstellung der Schmelzflusskristalle aus KCl, ihr Sägen, Schleifen und Polieren beschrieben.

2. Es wurden Verschlussplatten aus optisch klarem KCl für das Thermophotometer hergestellt.

3. Der Spektralbereich der Messung wurde auf diese Weise bis 24 μ erweitert, während er früher bei Verwendung der Quarzverschlussplatten nur bis 5 μ reichte.

4. Dadurch stieg der summarische Effekt, der sich durch Vergrösserung der Tropfengeschwindigkeit äussert, beträchtlich.

5. Es wurde der Transformationskoeffizient des Systems: Platiniertes Platin — Luft — KCl-Verschlussplatte gemessen und gleich 1,43% gefunden.

6. Es wurden weitere Möglichkeiten der Empfindlichkeitsvergrösserung der Metode mit Hilfe der platinierten Platindrahtnetze — oder Graphit-Folien näher besprochen.

7. Der Apparat reagiert auf Strahlung der Hand und auf schwach temperiertes Wasser, sowohl von höherer, als auch niedrigerer Temperatur als die Zimmertemperatur.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich dem Direktor des Institutes Herrn Prof. Dr. J. Plotnikow für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institute weiter fortführen zu können, meinen wärmsten Dank aussprechen; ebenso möchte ich auch dem Herrn Assistenten Dr. Lj. Šplait für die freundliche Beihilfe bei der Herstellung der KCl-Platten meinen besten Dank aussprechen.

Zagreb, den 1 Juni 1935.

Eingegangen am 3 Juni 1935.

Felix Joachim Wiśniewski.

Sur les effets Zeeman anormaux.

A) Dans la note présente on va montrer qu'en appliquant la mécanique corpusculaire de l'auteur au problème du mouvement d'un électron sous l'influence d'un champ magnétique extérieur on rend facilement compte des effets Zeeman anormaux pour les atomes alcalins.

Pour obtenir les équations du problème on va envisager l'électron comme un solide de dimensions finies.

Décomposons dans la pensée l'électron en un très grand nombre d'éléments infiniment petits de masse m' chacun, de sorte que:

$$\Sigma m' = m$$
 (masse de l'électron).

Les coordonnées de la masse m' seront désignées par x, y, z. Si on désigne ensuite par x_0, y_0, z_0 les coordonnées du centre de gravité de l'électron et par ξ, η, ζ les coordonnées de la masse m' par rapport au centre de gravité de l'électron, on aura entre x, y, z et $x_0, y_0, z_0; \xi, \eta, \zeta$ les relations suivantes:

$$x = x_0 + \xi; \ y = y_0 + \eta; \ z = z_0 + \zeta.$$

L'énergie totale de l'électron s'écrit alors:

$$h_{0} = \frac{1}{2} \sum m' \left\{ (\dot{x}_{0} + \dot{\xi})^{2} + (\dot{y}_{0} + \dot{\eta})^{2} + (\dot{z}_{0} + \dot{\zeta})^{2} \right\} - \frac{2\pi^{2}}{h^{2}} \sum m' M^{2} (x_{0} + \xi, y_{0} + \eta, z_{0} + \zeta) + U.1$$

Dans la suite on tiendra compte des relations:

$$\Sigma m'\xi = \Sigma m'\eta = \Sigma m'\zeta = 0; \quad \Sigma m'\xi'\eta' = \Sigma m'\xi\zeta = \Sigma m'\eta\zeta = 0;$$

$$\Sigma m'\xi = \Sigma m'\eta = \Sigma m'\zeta = 0;$$

¹) Voir Annali di matem. pura et appl. Serie IV, t. 10, p. 173.

et on posera:

$$I_{zy} = \sum m' \xi^{2}; \qquad I_{xz} = \sum m' \eta^{2}; \qquad I_{xy} = \sum m' \zeta^{2}; A = I_{xy} + I_{xz}; \qquad B = I_{xy} + I_{zy}; \qquad C = I_{zy} + I_{xz}.$$

En désignant par ω_x , ω_y , ω_z les rotations de l'électron autour des axes x, y, z respectivement, on a pour ξ , η , ζ les expressions suivantes:

$$\dot{\xi} = \zeta \omega_y - \eta \omega_z; \qquad \dot{\eta} = \xi \omega_z - \zeta \omega_x; \qquad \dot{\zeta} = \omega_x \eta - \omega_y \xi$$

En développant l'expression de h_0 par rapport à ξ , η , ζ et en négligeant les termes contenant ξ , η , ζ au degré supérieur à deux, on obtient:

$$h_{0} = \frac{m}{2} \left(\dot{x}_{0}^{2} + \dot{y}_{0}^{2} + \dot{z}_{0}^{2} \right) + \frac{1}{2} \left(A \omega_{x}^{2} + B \omega_{y}^{2} + C \omega_{z}^{2} \right) - \frac{2 \pi^{2} m}{h^{2}} M^{2} (x_{0} y_{0} z_{0}) - \frac{2 \pi^{2} m}{h^{2}} M^{2} (x_{0} y_{0} z_{0}) - \frac{2 \pi^{2} m}{h^{2}} \left\{ I_{yz} \cdot \Sigma \left\{ \left(\frac{\partial M_{s}}{\partial \xi} \right)^{2} + M_{s} \frac{\partial^{2} M_{s}}{\partial \xi^{2}} \right\} \xi = \eta = \zeta = 0 + I_{sz} \cdot \Sigma \left\{ \left(\frac{\partial M_{s}}{\partial \eta} \right)^{2} + M_{s} \frac{\partial^{2} M_{s}}{\partial \eta^{2}} \right\} \xi = \eta = \zeta = 0 + I_{yx} \cdot \Sigma \left\{ \left(\frac{\partial M_{s}}{\partial \zeta} \right)^{2} + M_{s} \frac{\partial^{2} M_{s}}{\partial \zeta^{2}} \right\} \xi = \eta = \zeta = 0 \right\}.$$

On admettra dans la suite que le mouvement de translation ainsi que le mouvement de rotation de l'électron a lieu dans le plan xy (z = 0).

La projection du champ magnétique sur la normale au plan du mouvement sera désignée par H_z .

Pour M_x , M_y , M_z on prendra les expressions: ¹)

$$M_{x} = \frac{\alpha}{r^{2}} (x_{0} + \xi) - \frac{\gamma}{r^{2}} (y_{0} + \eta) - oH_{z} (y_{0} + \eta) - \chi \eta,$$

$$M_{y} = \frac{\alpha}{r^{2}} (y_{0} + \eta) + \frac{\gamma}{r^{2}} (x_{0} + \xi) + oH_{z} (x_{0} + \xi) + \chi \xi,$$

$$M_{z} = 0,$$

où

$$o = \frac{he}{4\pi mc}; \qquad r^2 = (x_0 + \xi)^2 + (y_0 + \eta)^2.$$

¹) Annali di mat. pura et appl. S. IV, t. 10, p. 173.

Il est facile de vérifier que les expressions données pour M_x , M_y , M_z remplissent l'équation de condition:

$$\frac{\partial M_x}{\partial \xi} + \frac{\partial M_y}{\partial \eta} + \frac{\partial M_z}{\partial \zeta} = 0.$$
¹)

En introduisant les expressions de M_x , M_y , M_z , dans h_0 et introduisant à la place des termes compliqués

$$\left[\left(\frac{\partial M_s}{\partial \sigma}\right)^2 + M_s \frac{\partial^2 M_s}{\partial \sigma^2}\right] \xi = \eta = \zeta = 0,$$

leurs valeurs moyennes on obtient, vu que:

$$\overline{\left(\frac{\partial M_x}{\partial \xi}\right)^2_{\xi=\eta=\zeta=0}} = \overline{\left(\frac{\partial M_y}{\partial \eta}\right)^2_{\xi=\eta=\zeta=0}} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 + \gamma^2}{r_0^4}$$

$$\overline{\left(\frac{\partial M_x}{\partial \eta}\right)^2_{\xi=\eta=\zeta=0}} = \overline{\left(\frac{\partial M_y}{\partial \xi}\right)^2_{\xi=\eta=\zeta=0}} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 + \gamma^2}{r_0^4} + (\chi + \circ H_z)^2$$

$$\overline{\left(\frac{M_x}{\partial \xi^2}\frac{M_x}{\partial \xi^2}\right)}_{\xi=\eta=\zeta=0} = \overline{\left(\frac{M_y}{\partial \xi^2}\frac{M_y}{\partial \eta^2}\right)}_{\xi=\eta=\zeta=0} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 + \gamma^2}{r_0^4} + (\chi + \circ H_z)^2$$

$$\overline{\left(\frac{M_x}{\partial \xi^2}\frac{M_x}{\partial \xi^2}\right)}_{\xi=\eta=\zeta=0} = \overline{\left(\frac{M_y}{\partial \xi^2}\frac{M_y}{\partial \xi^2}\right)}_{\xi=\eta=\zeta=0} = 0$$

l'expression suivante pour h_0 :

$$h_{0} = \frac{m}{2} (\dot{x}_{0}^{2} + \dot{y}_{0}^{2}) - \frac{C\omega^{2}}{2} - \frac{2\pi^{2}m}{h^{2}} M_{0}^{2} (x_{0} y_{0} z_{0}) + U - \frac{2\pi^{2}C}{h^{2}} (\chi + \circ H_{z})^{2} - \frac{2\pi^{2}C}{h^{2}} \frac{\alpha^{2} + \gamma^{2}}{r_{0}^{4}},$$

$$z = z = 0; \quad \omega_x = \omega_y = 0; \quad \omega_z = \omega; \quad r_0^2 = x_0^2 + y_0^2.$$

En négligeant le dernier terme qui exprime l'influence du mouvement de rotation sur le mouvement de translation et introduisant les coordonnées polaires $r_0 \varphi$ on peut écrire h_0 comme il suit:

où

$$M_{0r} = \frac{\alpha}{r_0}; \ M_{\varphi} = \frac{\gamma}{r_0} - o \ H_z \ r_0; \ U = -\frac{Z c^2}{\gamma_0}.$$

Comme les deux mouvements sont indépendants, on peut poser:

$$h_{\rm I} = \frac{m}{2} \left\{ \dot{r}_0^2 + r_0^2 \dot{\varphi}^2 \right\} - \frac{2\pi^2 m}{h^2} \left\{ M_{0r}^2 + M_{\varphi}^2 \right\} - \frac{Z e^2}{r_0},$$

$$h_{\rm II} = \frac{1}{2} C \omega^2 - \frac{2\pi^2}{h^2} C \cdot (\chi + \circ H_z)^2,$$

$$h_0 = h_{\rm I} + h_{\rm II}.$$

En introduisant dans h_1 et h_{II} les quantités du mouvement p_{r_0} , p_{φ} , et p_{ω} :

$$p_{r_o} = mr_0 - \frac{2\pi^2 m}{h} M_{r_o}; \ p_{\varphi} = mr_0^2 \dot{\varphi} - \frac{2\pi^2 m}{h} r_0 M_{\varphi};$$
$$p_{\omega} = C_{\omega} - \frac{2\pi}{h} C(\chi + o H_z),$$

on a: 1°)

$$h_{1} = \frac{1}{2m} \left(p_{r_{o}}^{2} + \frac{p_{\phi}^{2}}{r_{0}^{2}} \right) + \frac{2\pi}{h} \left\{ p_{r_{o}} \frac{\alpha}{r_{0}} + \frac{p_{\phi} \gamma}{r_{0}^{2}} \right\} - \frac{e^{2}Z}{r_{0}} - \frac{2\pi}{h} p_{\phi} \circ H_{z} ,$$

 2°)

$$h_{\rm II} = \frac{1}{2c} p_{\Psi}^2 + \frac{2\pi}{h} p_{\omega} \left(\chi + \circ H_z \right).$$

En appliquant les conditions de Wilson-Sommerfeld:

$$\oint p_{r_o} dr_o = n_r h; \qquad \oint p_{\varphi} d_{\varphi} = h h; \qquad \oint p_{\omega} d\Theta = s \cdot h,$$

on trouve facilement:

$$h_{\rm I} = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - \circ \cdot H_z \dot{\kappa},$$
$$h_{\rm II} = -\frac{h^2}{8\pi^2 C} s^2 + \chi \cdot s + s \circ H_z$$

Comme l'expression exacte de l'énergie de rotation exige que: 1)

1) La justification de cette hypothèse se trouve dans la partie B de l'article.

$$\chi = -\frac{h^2}{8\,\pi^2\,C}\,,$$

il suit:

$$h_{\rm II} = -\frac{h^2}{8 \pi^2 C} s(s-1) + s \circ H_z$$
.

Pour l'énergie totale on a alors l'expression:

$$h = -\frac{Nh}{[n+d]^2} + \frac{h^2}{8\pi^2 C} s(s-1) - o H_z(k-s).$$

Comme l'expérience ne nous donne aucune indication sur l'existence de l'énergie de rotation des électrons, on doit l'annuler dans l'expression de h.

Comme l'énergie de rotation $\frac{h^2}{8\pi^2 C}s(s-1)$ s'annule pour s=0 et s=1, on a deux cas à distinguer Dans le premier cas (s=0) l'énergie totale h s'écrit

(a)
$$h' = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - o H_z k.$$

et dans le second cas (s = 1) on a pour l'énergie h l'expression:

(
$$\beta$$
) $h'' = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - o H_z (k-1).$

Pour obtenir les expression exactes de h' et h'', on doit calculer H_z .

Désignons par r, φ les coordonnées polaires de l'électron dans le plan de la trajectoire de l'électron et par ρ , ϑ les coordonnées polaires de la projection de l'électron sur le plan normal au champ magnétique H. Quand l'électron décrit en unité de temps la surface $\frac{1}{2} r^2 \dot{\varphi}$ sur le plan du mouvement, sa projection décrit en même temps sur le plan normal à H la surface $\frac{1}{2} \rho^2 \dot{\vartheta}$. Or ¹)

$$\frac{1}{2} r^2 \dot{\varphi} = \circ \left(k + \frac{\lambda}{2}\right); \ \frac{1}{2} \rho^2 \vartheta = \circ \cdot \left(m + \frac{\lambda}{2}\right).$$

Le rapport de ces deux éléments donne le cosinus de l'angle Ψ compris entre les normales aux deux plans.

¹) Acta Phys. Pol. 11, 25, 1933.

Donc:

$$\cos \Psi = \frac{\frac{1}{2}\rho^2 \dot{\vartheta}}{\frac{1}{2}r^2 \dot{\varphi}} = \frac{m + \frac{\lambda}{2}}{k + \frac{\lambda}{2}}$$

Dans le cas étudié ici Ψ c'est l'angle que fait la direction du champ magnétique H avec la normale au plan du mouvement. Donc:

$$H_z = H\cos\Psi = H\frac{2m+\lambda}{2k+\lambda}.$$

En introduisant cette expression de H_z dans h on a:

(a')
$$h' = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - \circ H(2m+\lambda)\frac{k}{2k+\lambda},$$

(
$$\beta'$$
) $h''=-\frac{Nh}{[n+d]^2}-\circ H(2m+\lambda)\frac{k-1}{2k+\lambda}.$

On obtient les niveaux des atomes alcalins en posant:¹)

 $\lambda = -1.$

Alors:

(\alpha'')
$$h' = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - \circ H \cdot \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{k}{k - \frac{1}{2}},$$

(\beta'') $h'' = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - \circ H \cdot \left(m - \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{k - 1}{k - \frac{1}{2}},$

Si on pose dans le cas (α) :

$$l = k - 1; \ j = k - \frac{1}{2} = l + \frac{1}{2};$$

2

et dans le cas (β):

$$l = k - 1; \ j = k - \frac{3}{2} = l - \frac{1}{2},$$

1) La justification de cette hypothèse se trouve dans la partie B de l'article.

les expressions des niveaux d'énergie dans le champ magnétique prennent la même forme:

$$h = -\frac{Nh}{[n+d]^2} - \frac{he}{4 \pi m c} \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}$$

Pour le facteur g de Landé on a alors l'expression

$$g = \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}},$$

exactement la même que l'expression du facteur de Landé trouvé empiriquement.

B) A la quantité du mouvement p_s^1)

$$p_s = m s - \frac{2 \pi m}{h} M_s,$$

on peut adjoindre la quantité du mouvement p_s^* définie par:

$$P_s = ms' + \frac{2\pi m}{n} M_s.$$

Comme il est facile de vérifier, on obtient pour l'énergie totale h l'expression suivante en fonction de p_s et p_s^* :

$$h=\frac{1}{2m}\Sigma p_s p_s^*+U.$$

Les deux quantité p_s et p_s^* jouent un role symétrique et on peut indifféremment leur appliquer les conditions de Wilson-Som.merfeld pour quantifier le mouvement.

On peut donc écrire:

$$\oint p_s \, d_s = n_s \, h \, ; \, \oint p_s^* \, d_s = n_s^* \, h \, .$$

1) Journal de Phys. Série VII, T. IV.

2

Cette remarque permet de déduire quelques résultats intéressants. Appliquons ceci à les quantités du mouvement p_r et p_{φ} et à leurs conjuguées p_r^* et p_{φ}^* .

Comme:

$$p_r = mr - \frac{2\pi m}{h} \frac{\alpha}{r}; \ p_r^* = mr + \frac{2\pi m}{h} \frac{\alpha}{r},$$
$$p_{\varphi} = mr^2 \dot{\varphi} - \frac{2\pi m}{h} \gamma; \ p_{\varphi}^* = mr^2 \dot{\varphi} + \frac{2\pi m}{h} \gamma,$$

on trouve par l'application des conditions de Wilson-Sommerfeld les relations suivantes:

$$n_r h = \oint m\dot{r}dr - \frac{4\pi^2 m}{h} \alpha il; \quad kh = \oint mr^2 \dot{\varphi} d\varphi - \frac{4\pi^2 m\gamma}{h};$$
$$n_r^* h = \oint m\dot{r}dr + \frac{4\pi^2 m}{h} \alpha il^*; \quad k^* h = \oint mr^2 \dot{\varphi} d\varphi + \frac{4\pi^2 m\gamma}{h}.$$

En posant:

$$\omega = \frac{4\pi^2 m \alpha i}{h^2}; \quad \lambda = \frac{8\pi^2 m \gamma}{h^2},$$

on a

$$n_r h = \oint m r dr - \omega lh; \quad kh = \oint m r^2 \dot{\varphi} d\varphi - \frac{\lambda}{2} h,$$
$$n_r h = \oint m r dr + \omega lh; \quad k^* h = \oint m r^2 \dot{\varphi} d\varphi + \frac{\lambda}{2} h.$$

En retranchant convenablement, on obtient:

$$n_r^* - n_r = \omega (l + l^*); \quad \lambda = k^* - k$$

Comme la grandeur ω dépend du numéro de l'atome et n_r , n_r^* , l, l^* sont des nombres entiers indépendants du numéro de l'atome, il suit que:

$$n_r^* = n_r; \ l + l^* = 0.$$

Comme k et k^* sont des nombres entiers il suit que λ est aussi un nombre entier.

Ce resultat est en accord avec l'hypothese $\lambda = -1$ pour les alcalins et $\lambda = 0$ pour l'hélium et ses analogues.

En appliquant les conditions de Wilson-Sommerfeld aux quantités du mouvement p_{ω} et p^*_{ω} :

$$p_{\omega} = C \omega - \frac{2\pi C}{h} \chi; \quad p_{\omega}^* = C \omega + \frac{2\pi C}{h} \chi;$$

d'un solide en rotation autour d'un axe fixe, on trouve:

$$sh = \oint p_{\omega} d\vartheta = \oint C \omega d\vartheta - \frac{4\pi^2 C}{h} \chi,$$
$$s^*h = \oint p_{\omega}^* d\vartheta = \oint C \omega d\vartheta + \frac{4\pi^2 C}{h} \chi.$$

En éliminant $\oint C \omega d \vartheta$ entre ces deux équations on trouve:

$$(s^*-s)\ h=\frac{8\pi^2 C}{h}\ \chi,$$

d'où

$$\chi = \frac{h^2}{8\pi^2 C} (s^* - s) = -\frac{h^2}{8\pi^2 C} l, \quad (s^* - s = -l).$$

(l - entier).

Pour l'énergie d'un solide en rotation autour d'un axe fixe on a alors l'expression:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 C} s (s-l),$$

ou s et l sont des entiers.

La formule: $\frac{h^2}{8\pi^2 C} s (s-1)$

n'est qu'un cas particulier d'une formule plus générale où on a posé l = 1.

Manuscrit reçu le 22 mai 1935.

Marja Okóń.

Sur la polarisation des bandes de fluctuation de la fluorescence de la vapeur de zinc.

O polaryzacji pasm fluktuacyjnych we fluorescencji pary cynku.

Streszczenie.

We fluorescencji pary Zn, jak to wykrył Kapuściński (¹), występuje pomiędzy 3080 Å a 2400 Å pasmo o strukturze fluktuacyjnej analogicznej do pasm van der Lingena we fluorescencji pary Cdi Steubing a dla Hg.

S o s n o w s k i (²) badając pasma fluktuacyjne pary Cd, a następnie M r o z o w s k i (³) i Z i e l i ń s k i (⁴) dla Hg otrzymali następujące wyniki: 1) omawiane pasma fluktuacyjne przy wzbudzaniu światłem naturalnem są częściowo spolaryzowane w płaszczyźnie wyznaczonej przez kierunek wiązki wzbudzającej i kierunek obserwacji. Stopien polaryzacji P = 5,5% dla Cd i P = 5,6% dla Hg. 2) Stopień polaryzacji okazał się niezależny od ciśnienia pary (badano przy ciśnieniach zmieniających się w granicach od 40 mm do 1000 mm Hg). 3) W pasmie fluorescencji widzialnej pary Cd żadnych śladów polaryzacji nie wykryto. 4) S o s n o ws k i, używając światła wzbudzającego spolaryzowanego otrzymał dla Cd P = 11%, gdy kierunek obserwacji był prostopadły do wektora elektrycznego światła wzbudzającego i P = 0% przy obserwacji w kierunku tego wektora.

Można było przypuszczać, że pasmo wykryte przez Kapuścińskiego wykazuje podobne własności pod względem polaryzacji. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie tego przypuszczenia. Do pomiarów użyto metody stosowanej przez $S \circ s n \circ w s k i e g \circ (^2)$. Przy pobudzaniu fluorescencji Z[,] światłem naturalnem pasmo fluktuacyjne okazało się częściowo spolaryzowane i stopień polaryzacji wynosił 7,5%, a zatem nieco więcej niż dla Cd i Hg.

Spowodu dużych trudności, jakie przedstawia badanie fluorescencji pary Zn, pomiary były wykonane przy jednej temperaturze 875°C, przyczem wzbudzano fluorescencję jedynie światłem naturalnem i ograniczono się tylko do badania polaryzacji pasma fluktuacyjnego.

> Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu J. Piłsudskiego w Warszawie.

Rękopis otrzymany dn. 10 lipca 1935.

M. K a puściński (¹) a trouvé dans le spectre de fluorescence de la vapeur de Zn une bande qui s'étend de 3080 Å à 2400 Å et possède une structure de fluctuation. Elle est donc analogue aux bandes de V an der Lingen du Cd et aux bandes de Steubing du Hg.

M. Sosnowski $(^2)$ a constaté que lorsque la fluorescence de la vapeur de Cd est excitée par un faisceau de lumière non polarisée, les bandes de Van der Lingen sont partiellement polarisées dans un plan déterminé par la direction du faisceau excitateur et celle de l'observation. Dans ce cas le degré de polarisation P = 5,5%. Lorsque la lumière excitatrice est polarisée et la direction d'observation est perpendiculaire au vecteur électrique de la lumière excitatrice, P = 11%, mais quand la direction d'observation est parallèle à ce vecteur, P = 0. Aucune trace de polarisation n'a pu être décelée, dans ce spectre en dehors de bandes de Van der Lingen. Le degré de polarisation est indépendant de la pression de la vapeur entre 40 mm et 1000 mm Hg.

MM. Mrozowski (^a) et Zieliński (⁴) ont obtenu pour la vapeur de mercure les résultats suivants (nous citons les données numériques de Zieliński):

1. Les bandes de Steubing sont polarisées partiellement et leur degré de polarisation, pour la lumière excitatrice naturelle, est égal à 5,6%.

2. Le degré de polarisation des bandes de Steubing pour les pressions de la vapeur variant entre 50 mm et 1140 mm Hg reste constant.

3. Les bandes continues du spectre de fluorescence du Hg ne sont pas polarisées.

La structure de la bande du Zn découverte par M. Kapuściński est une structure de fluctuation et présente donc le même type que celle des bandes de Van der Lingen et de Steubing. Par conséquent, il nous a paru vraisemblable que la bande de M. Kapuściński peut aussi être partiellement polarisée.

Pour vérifier cette supposition qui fait l'objet de notre étude, nous avons suivi la méthode expérimentale de M. Sosnowski (²). La vapeur saturée du Zn se trouvait dans un tube en silice placé dans un four électrique permettant de chauffer le tube jusqu'à une température de 900°C. Les mesures définitives ont été effectuées à 875°C. Une étincelle de Cd dont le spectre possède une raie intense $\lambda = 2144$ Å, servait de source de lumière excitatrice; la lumière excitatrice n'était pas polarisée; la direction d'observation de la fluorescence était perpendiculaire au faisceau excitant.

Pour constater si la fluorescence est partiellement polarisée on a placé entre le four et la fente d'un spectrographe à faible dispersion un système analysant se composant d'une lame de S a v a r t, d'un prisme de Wollaston et d'une lentille achromatique en quartz-fluorine. Sur les spectrogrammes la bande de M. Kapuściński a paru rayée par des franges de Savart le long du spectre ce qui prouve qu'elle est partiellement polarisée. Pour mesurer le degré de polarisation on s'est servi d'un compensateur d'Arago composé d'une seule lame en quartz. La bande en question se trouvant dans ultraviolet, on photographia le spectre plusieurs fois en faisant varier l'inclinaison de la lame du compensateur jusqu'à ce qu'on eût trouvé l'angle correspondant à la disparition des franges de Savart. De la valeur de cet angle on a pu déduire P, le degré de polarisation de la bande étudiée (³). Nous avons trouvé P = 7,5%. Le degré de polarisation semble donc être dans ce cas plus élevé que celui des bandes de fluctuation du Cd et du Hg. Nous estimons que l'erreur expérimentale est inférieure à + 1% pour P.

Au point de vue expérimental l'étude de la fluorescence de la vapeur de Zn présente de grandes difficultés, car la présence dans le tube d'une impureté minime sous la forme d'un gaz étranger suffit pour éteindre la fluorescence du Zn. Un tube ne peut servir qu'un temps relativement court, car malgré une préparation très soignée les parois du tube chauffées à une haute température dégagent de petites quantités de gaz adsorbés, qui éteint à la fluorescence.

La fluorescence elle-même est faible et, par conséquent, pour obtenir des spectrogrammes suffisamment distincts les temps de pose doivent être beaucoup plus longs que dans le cas du Hg et du Cd. C'est pourquoi on a effectué les mesures à une température unique et on n'a pas étudié la question de la polarisation du spectre de fluorescence du Zn en dehors de la bande de M. K a p u ś c i ń s k i. Nous tenons à remercier tout particulièrement M. le Professeur S. Pieńkowski, qui nous a confié ce travail et qui a bien voulu prêter sa bienveillante attention à nos recherches et nous aider de ses précieux conseils.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Kapuściński, Bull. Acad. Pol., 453, 1930. C. R. Soc. Pol. de Phys., V, 401, 1931.

(2) Sosnowski, Acta Phys. Pol., 1, 327, 1932; C. R. 195, 224, 1932.

(3) Mrozowski, ZSf. Phys. 87, 340, 1934.

(4) Zieliński, Acta Phys. Pol., 3, 517, 1934.

(5) Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 24, 24, 1924.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université J. Pilsudski à Varsovie.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1935.

Dobiesław Doborzyński.

Die Cuthbertsonschen Verhältnisse in der dielektrischen Polarisation der Elemente.

Stosunki Cuthbertsona w polaryzacji dielektrycznej pierwiastków.

Streszczenie.

C. Cuthbertson i E. Parr Metcalfe zauważyli wr. 1907, iż refrakcja molekularna pierwiastków w stanie gazowym zależy od położenia pierwiastka w układzie perjodycznym. Zależność tę wyrażają t. zw. stosunki Cuthbertsona 1:4:6:10, które znajdujemy biorąc stosunki refrakcyj danych 2 pierwiastków i posuwając się w dół od pierwszego wiersza poziomego układu aż do czwartego, niezależnie od tego, którą kolumnę pionową zawierającą te pierwiastki bierzemy na uwagę.

Autor pokazuje, że te same stosunki można wyliczyć przy pomocy danych, odnoszących się do polaryzacji dielektrycznej pierwiastków. Polaryzacja ta dla większości pierwiastków w obu stanach (ciekłym i gazowym) jest jednakową (por. pracę Zakrzewskiego i Doborzyńskiego "Quelques remarques au sujet de la polarisation diélectrique des corps simples". Bull. P. A. U. 1930). Wyjątek stanowią chlorowce, których polaryzację dielektryczną autor omawia szerzej. Możliwą jest rzeczą występowanie dipoli w fazie ciekłej tych ciał, co znajduje się prawdopodobnie w związku z faktem łatwego tworzenia się w nich jonów.

W zakończeniu podaje autor tabelkę zawierającą wartości polaryzacji dielektrycznej dla wszystkich zbadanych pierwiastków, jak również i stosunki C u t h b e r t s o n a.

Porównanie z podanemi również oryginalnemi liczbami Cuthbertsona z 1907 r. wykazuje zupełną (w granicach błędu) zgodność wartości stosunków Cuthbertsona z wyżej podanemi, jakoteż istnienie w nich odstępstw od wartości stosunków liczb całkowitych.

Teoretycznie stosunki Cuthbertsona nie są ani zbadane, ani uzasadnione.

Zakład Fizyczny Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Rękopis otrzymany dn. 25 września 1935.

C. Cuthbertson und E. Parr Metcalfe fanden im Jahre 1907, dass die Refraktionskonstanten n-1 (n = Brechungsindex für die *D*-Linie des Natriums unter normalen Bedingungen) der einer Vertikalreihe des periodischen Systems angehörigen gasförmigen Elemente der ersten vier Horizontalreihen sich ungefähr wie die ganzen Zahlen 1, 4, 6, 10 verhalten (Tabelle 1 am Ende des Artikels).

Später fanden Herzfeld u. Wolff dass diese Regel, die als Cuthbertsonsche Regel bezeichnet wurde, sich sogar bewährt (im Falle der Edelgase), wenn man nicht die Werte n-1 für die *D*-Linie, sondern die aus der Dispersionsformel für $\lambda = \infty$ berechneten Werte $n_{\infty} - 1$ in Betracht zieht¹).

Die molekulare Refraktionskonstante

$$R_M^{\alpha} = \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\alpha}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \tag{1}$$

(M = Molekulargewicht, d = Dichte),

ist für Gase proportional zu $n_{\infty} - 1$,

$$(n_{\infty}-1=6,74\cdot 10^{-5}\cdot R_{M}^{\infty})$$

also gelten die Cuthbertsonschen Verhältnisse (weiter im Text mit C. V. bezeichnet) auch für diese Refraktionskonstante (Biltz — Edelgase, Wasastjerna — Ionen; siehe auch Ramsay, Rudorf, S. 61).

Da für Gase die Maxwellsche Formel $n_{\infty}^2 = \varepsilon$ gilt, ist die

¹) Ihre Behauptung, dass in diesem Falle die bestehenden Abweichungen von der Cuthbersonschen Regel bedeutend kleiner sind, muss einem Fehler in der Date für Neon in der Tabelle 8b, Seite 95 zugeschrieben werden.

Cuthbertsonsche Regel auch auf die dielektrische Molekularpolarisation

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \tag{2}$$

der Gase anwendbar.

Es können also nicht nur Messungen der optischen Brechungsindices, sondern auch Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Gase zu den Cuthbertsonschen Verhältnissen führen.

Ferner ist die dielektrische Polarisation der Elemente im gasförmigen und flüssigen Zustand, wie aus der Diskussion des vorliegenden Zahlenmaterials (Zakrzewski und Doborzyński) folgt, in einigen Fällen für beide Aggregatzustände innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich und temperaturunabhängig (im gasförmigen Zustand auch druckunabhängig)¹).

Da im gasförmigen Zustand die homöopolaren Moleküle der Elemente dipollos sind, liegt in diesem Zustand nur Elektronenpolarisation vor, für welche das Clausius-Mosottische Gesetz gilt.

Die Gleichheit der Polarisation im flüssigen und gasförmigen Zustand beweist, dass der flüssige Zustand keinerlei Störungen hervorruft. Eine Ausnahmestellung nimmt in dieser Hinsicht die Halogengruppe ein, für welche die Polarisation im flüssigen Zustand der Polarisation im gasförmigen Zustand nicht gleich ist. Mann kann jedoch, zumindestens für Cl_2 und Br_2 , mit Hilfe einer Zusatzhypothese bezüglich des flüssigen Zustandes dieser Körper, auch für diesen Fall den Zahlenwert der Polarisation im gasförmigen Zustand berechnen (siehe weiter).

Ferner muss noch bemerkt werden, dass auch für flüssigen Phosphor in der Umgebung des Siedepunktes und für flüssigen Schwefel oberhalb 160° (S_{μ}) gewisse Anomalien vorliegen, die wahrscheinlich durch Assozia tion (s. w.) hervorgerufen werden.

In ähnlicher Weise ist auch die optische Refraktion R_{M}^{∞} im flüssigen Zustande, in der Mehrzahl der Fälle, gleich der Refraktion im gasförmigen Zustande.

Lässt man theoretische Fragen betreffs der Unterschiede zwischen

¹) Diese Tatsache betonen auch: van Vleck (S. 58, 59), Born "Lehrbuch d. Optik", 1933, S. 342, Stuart—, Molekülstruktur", 1934, S. 112. Ferner hat Addenbrooke die Zahlenwerte der Polarisation P_A (siehe weiter Formel (5)) für die Elemente H_2 , O_2 , N_2 ("attractions") in beiden Aggregatzuständen (ebenso wie die der Refraktion) angegeben und P_A graphisch als Funktion der Ordnungszahl dargestellt (ohne jedoch die vertikalen C. V. zu erwähnen—S. 226) und Heydweiller hat auf ähnliche Weise die Grösse R_A^{∞} (siehe weiter Formel (6)) als Funktion des Atomgewichts dargestellt.

der Polarisation im flüssigen und gasförmigen Zustand beiseite (van Vleck, Debye, Estermann, Sack, Raman und Krishnan, Fuchs und Wolf, S. 415), so kann man, ohne grössere Fehler befürchten zu müssen, zur Untersuchung der Gültigkeit der Cuthberts on schen Regel für die dielektrische Polarisation auch Elemente heranziehen (zumindestens teilweise), die nur im flüssigen Zustand untersucht wurden. Dies kommt hauptsächlich für Schwefel und Phosphor in Frage. Die durch diese Methode bedingten Fehler werden wohl immer noch geringer sein, als die, welche bei der optischen Messung der Grösse $n_x - 1$ für Dämpfe bei hohen Temperaturen und bei der gleichfalls notwendigen Dichtemessung unvermeidlich sind.

$$P_{\mathcal{M}} = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \cdot \alpha \tag{3}$$

ist, wo N die Anzahl der Moleküle im Mol bedeutet, kann P_M als Mass der bei der Polarisation im einzelnen Molekül auftretenden Veränderungen oder direkt die Grösse

$$\alpha = 0,394 \cdot 10^{-24} \, . \, P_M \tag{4}$$

als Polarisierbarkeit oder Deformierbarkeit des einzelnen Moleküls selbst betrachtet werden; die Formel (4) für α ist offensichtlich auch auf Ionen anwendbar. Die Moleküle der Edelgase sind einatomig, die der Mehrzahl der elementaren Gase zweiatomig. Bei Flüssigkeiten liegen noch kompliziertere Verhältnisse vor. Um die dielektrische Polarisation der zu verschiedenen Vertikal- und Horizontalreihen des periodischen Systems gehörenden Elemente einheitlich vergleichen zu können, führe ich (nach Addenbrooke) die "Atompolarisation" P_A ¹) ein:

$$P_A = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{A}{d}$$
(5)

(A-Atomgewicht). Ebenso kann die "atomare" Refraktionskonstante

$$R_A^{\infty} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{A}{d} \tag{6}$$

eingeführt werden. Es muss dabei bemerkt werden, dass diese Grösse, obwohl sie als "atomar" bezeichnet wird, den dielektrischen Eigenschaf-

D

¹) Die Grösse P_A darf hier nicht mit der Atompolarisation im üblichen Sinne (Ultrarotrefraktion, Ultrarotanteil der Elektronenpolarisation) verwechselt werden.

ten eines einzelnen Atoms selbst nicht entsprechen kann, da die Additivitätsregel für Moleküle und Atome im allgemeinen nicht anwendbar zu sein scheint (Debye S. 15; Cuthbertson). Es ist z. B. nach Cuthbertson für $O_2: R_M^{\infty} = 3,97$ und für Ozon $O_3: R_M^{\infty} = 6,96$ Über Additivitätsregel für die Refraktion siehe auch die ausgedehnten Untersuchunden von Brühl.

Van Vleck hat die Werte der molekularen Polarisation (Polarisierbarkeit) der Elemente in einer Tabelle (S. 225) nach Pauling zusammengestellt, die aber nur für die Edelgase die Polarisierbarkeit der neutralen Atome, für die anderen Elemente hingegen die der Ionen (vergl. auch Bhagavantam, Brindley, Vinti) enthält. Die C. V. sind nicht erwähnt.

Verschiedene Autoren berechneten auf Grund der Wellenmechanik die Grösse α für die einfachsten Moleküle und Atome (Angaben bei Fajans, S. 126, auch F. J. von Wisniewski), für die Cuthbertsonschen Verhältnisse selbst liegt jedoch hisher keinerlei theoretische Begründung vor. Es ist auch nicht bekannt, ob es auf die Ganzzahligkeit der C. V. ankommt, oder ob nur die Konstanz dieser Verhältnisse für die verschiedenen Vertikalreihen des periodischen Systems wesentlich ist.

Das verfügbare Zahlenmaterial ist noch ungenügend und insbesondere für F_2 , Cl_2 , Se, As, liegen fast gar keine experimentellen Daten vor; würde die Cuthbertsonsche Regel auch für diese Elemente gelten, so liessen sich ihre dielektrischen Eigenschaften leicht quantitativ voraussagen.

(e-1).10 ⁶	Temperatur oder Temperatur- bereich	Autor	$(n_{\infty}^2-1).10^6$	Autor
273	0°C	Tangl 1908	272	Koch 1909
270,5	24ºC	Occhialini 1913	272,7	Cuthbertson 1913
274,6	gemessen: bei — 191°C	Watson, Gundu	272	Schüler u. Wolf 1925
274,9	bei + 25⁰C	Rao, Ramaswamy 1934	272,9	Tausz u. Görla- cher 1931, u. auch Kirn, Howell.
Parawasserstoff hat dasselbe n^*_{∞} wie gewöhnlicher Wasserstoff (Cuthbertson).				

Wasserstoff. (Gasförmiger Zustand, normale Bedingungen).

DOBIESŁAW DOBORZYŃSKI

Die in der erwähnten Arbeit von Zakrzewski und Doborzyński angegebenen Zahlen bilden die Grundlage für das Zahlenmaterial, dessen sich der Autor bedient. Dieses Material ist durch neuere Arbeiten ausgiebig erweitert. In der folgenden Übersicht habe ich ältere und zweifellos unsichere Messergebnisse nicht berücksichtigt. Wie am Anfang des Artikels erwähnt wurde, wird nur die dielektrische Polarisation besprochen; die optischen Angaben sind nur zum Vergleich eingeführt.

Für die spezifische dielektrische Polarisation

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \tag{7}$$

sind folgende Werte gefunden worden:

Flüssig			Gasförmig		
p	Temperatur- bereich	Autor	р	Temperatur und Druckbereich	Autor
1,01	14,10° <i>K</i> — 20,49° <i>K</i> .	Werner, Keesom	0,98 korr. auf 1,05	22º – 298ºC	Forrő (auch Stuart, Cagnard)
			1,12 korr. auf 1,07	15,8º-110ºC	Braunmühl (auch Stuart, vergl. "Sauerstoff").
			1,00	24°C; 87-226 Atm	Occhialini
			1,02	-119°C u. 25°C	Watson, Gundu Rao, Ramaswamy
			1,00 u. 1,01	0°C; 20-100 Atm	Tangl
			1,05	0°-100°C; 30-150 Atm	Uhlig, Kirkwood Keyes
11			1,05	20°C 71,8-334,7Atm	Mac Nabney, Moulton, Benschlein
	Mittelwert p = 1.03				

Für flüssigen Wasserstoff ist die spezifische Refraktion

$$r_{\infty} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$
(8)

gleich 1,01 (Augustin 1915). Es ist für p = 1,03 und für A = 1,0078

 $P_A = 1,04.$

Stickstoff und Phosphor.

Stickstoff. (Gasförmiger Zustand):

(e - 1) · 10 ⁶	$(n_{\infty}^2 - 1) \cdot 10^6$
Die Werte liegen bei verschiedenen Auto-	Die Werte liegen bei verschiede-
ren zwischen 580 u. 590 (Zahn, Tangl;	nen Autoren zwischen 581 u. 589
Michels, Jaspers u. Sanders;	(Stoll, Cuthbertson, Tausz
Bodareu, Andrews, Broxon; Wat-	u. Görlacher, Bennett 1931
son, Gundu Rao, Ramaswamy).	u. 1934, Cheney).

Die Werte der spezifischen dielektrischen Polarisation sind die folgenden:

Flüssig		Gasförmig			
р	Temperatur- bereich	Autor	р	Temperatur u. Druckbereich	Autor
0,156	63,9°-76,5°K	Ebert, Keesom	0,154 0,156	84,1° – 562,1°K 23°C; 87–226 Atm	Zahn Bodareu
0,104	00,0-70,0 1	Jacobsen Wilhelm 1930	0,144 korr.auf 0,154	22° — 309,8° C	Forro(Stuart)
			0,162	0°-100°C; 10-250 Atm	Uhlig Kirkwood Keyes
			0,157	– 80° u. 25°C	Watson Gund u Rao Ramaswamy
			0,153	25°, 75°, 125°C bis 150 Atm	Michels
		-		25°-150°C bis 1000 Atm	Michels Jaspers Sanders
Mittelwert 0,157.					

Für A = 14,008 ist also

$$P_A = 2,20.$$

Zur Ergänzung sei noch bemerkt, dass sich aus den optischen Messungen folgende Werte ergeben:

für das Gas $R_A^{\infty} = 2,1845$ (Bennett) und 2,1975 (Ebert, Keesom),

für die Flüssigkeit $R_A^{\infty} = 2,198$ (Gerold).

Pho	s p	h o	r:
-----	-----	-----	----

Flüssig	Gasförmig
p = 0,2896 (34° - 85°C), Dobiński (jedoch 0,2880 bei 76,2°C	_
und 0,2858 bei 85,0°C). optisch: $r_{\infty} =$ 0,282, Damien.	optisch: $r_{\infty} = 0,2806$ (Cuthbertson
	phordampf die Formel P_4 gilt).

Für p = 0,2895 und A = 31,02 ist also

 $P_A = 8,98.$

Sauerstoff und Schwefel.

Sauerstoff (Gasförmiger Zustand):

$(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$	$(n_{\infty}^2-1)\cdot 10^6$
518 Zahn 530,5 Watson, Gundu Rao, Ramaswamy.	Alle gefundenen Werte liegen zwischen den Grenzen 530 — 531 (Lowery, Koch, Stoll, Ladenburg u. Wolfson, Tausz u. Görlacher, Wolfson, Cuthbertson).
Für die dielektrische Polarisation p sind folgende Werte gefunden worden:

	Flüssig			Gasförm	ig
p	Temperatur- bereich	Autor	p	Temperatur oder Druck- bereich	Autor
0,1211 doch 0,126 dicht am Schmelz- punkt Optisch: $r_{\infty} = 0,1211$	54,33º - 90,14ºK	Werner Keesom Liveing u. Dewar.	0,1209 0,1213 0,124 Optisch: $r_{\infty} = 0,124$ $(R_{A}^{\infty} = 1,98)$	0° <i>C</i> 13,5° <i>C</i> - 80° u. 25° <i>C</i>	Zahn Occhialini Watson Gundu Rao, Ramaswamy.

Im Mittel ist also p = 0,1225, A = 16,0000 und

 $P_A = 1,96.$

Schwefel:

	Flüssig		G	asförmig
р	Temperatur- bereich	Autor		Autor
0,2628	95°-150°C	Rosental		
0,252	16,8° - 31,2°C $S_{\lambda} = S_8$ in Lösun- gen in CS_2 , ver- schiedene Kon- zentrationen.	Dobinski		
0,2528 ± 0,0008	118° - 158° C (S_{λ}) Oberhalb 158° (für $S_{\mu}=S_6$) steigt p an;	Curtis		
0,2665 ± 0,005	350⁰ <i>C</i>			
Optisch: r = 0,2620 0,2635	120ºC 150ºC	Mondain Mouval, Schneider.	r _∞ =0,2436	Cuthbertson (für Schwefeldampf S ₆).

3

Der beste Wert scheint also p = 0,252 zu sein, (für S_{λ}), und mit A = 32,06 erhält man

$$P_A = 8,08.$$

Halogengruppe.

Die Untersuchung der dielektrischen Polarisation und des Kerreffektes der Halogene im gasförmigen Zustand beweist, dass die Moleküle dieser Elemente in diesem Zustand dipollos sind (Luft, Sponer, Raman und Krishnan, Stuart).

Das Verhalten der Halogene im flüssigen Zustand hingegen ist recht kompliziert und die Polarisation ist keineswegs der Polarisation im gasförmigen Zustande gleich. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation ergibt, dass diese durch die Debyesche Formel

$$p = a + \frac{b}{T},$$

$$\left(P = p \cdot M, \quad \frac{P}{2} = p \cdot A, \quad P_A = a \cdot A\right)$$
(9)

dargestellt werden kann; *a* ist hierbei eine Grösse, die sich als gleich der aus optischen Messungen berechneten (extrapolierten) Refraktion r_{∞} für unendlich lange Wellen (die von der Elektronenverschiebung herrührt¹)) erweist, was nicht zufällig zu sein scheint. Es ist bekannt, dass die Dipolhypothese die einfachste Interpretation der D e b y e schen Formel liefert. Mann könnte also annehmen, dass die Halogenmoleküle oder vielleicht Agglomerate von Halogenmolekülen im flüssigen Zustand Dipole darstellen, im gasförmigen Zustand hingegen nicht. Eine derartige Hypothese im Bezug auf die Ionenbildung des Jods haben Lewis (S. 83) (vergl. auch S m y th, Williams, Williams u. Allgeier S. 2421) und R a b in o wits ch (S. 84) anlässlich der Untersuchung der Leitfähigkeit aufgestellt. Dieselbe Stellung nimmt auch S ch e i b e an²).

Es ist aber noch unbekannt wie diese Dipole im flüssigen Zustand entstehen können (vergl. Matossi). Es wäre möglich, dass der Dipolcharakter in diesem Fall nur scheinbar ist (van Vleck S. 65,

¹) Dabei wird angenommen, dass diese Extrapolation zulässig und die Atompolarisation sehr gering ist (vergl. S u g d e n).

²) Näheres über das Auftreten der Jodionen, Polarisierbarkeit des Jodions und seine Neigung zur Dipolbildung siehe Angaben bei Gmelin, S. 64, 67, 68, 644. jber das Bromion ebenda, vergl. auch Finkelstein.

Müller, Luft, Fuchs und Wolf S. 344). Die Assoziation kann hier eine Rolle spielen, ebenso wie die Rotation der Moleküle nach den neuesten Anschauungen von Debye. Es muss jedoch betont werden, dass die Grösse a in Formel (9) tatsächlich die von der Elektronenverschiebung herrührende Polarisation ergibt. Verwirft man also die Dipolhypothese, so muss man erklären, warum der Ausmit demjenigen identisch ist, zu welchem die Annahme druck der Dipolexistenz führt. Auch die zahlreichen Untersuchungen des Verhaltens der Halogene in Lösungen haben bisher nichts zur Entscheidung dieser Fragen beigetragen. Es folgt aus ihnen, dass in einigen Lösungsmitteln Brom und Jod polare, in anderen hingegen dipollose Stoffe sind. Es liegt vorläufig keine befriedigende Antwort auf die Frage vor, ob sich die Dipole infolge einer chemischen Reaktion der Halogenmoleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels (Solvatation) bilden, oder ob man es mit einer physikalischen Wirkung, die derjenigen der reinen Halogenmoleküle aufeinander im flüssigen Zustande ähnlich ist, zu tun hat.

Fluor.

Stuart gibt für die mittlere molekulare Polarisierbarkeit $\alpha \cdot 10^{25}$ des Moleküls F_2 den Wert 11,5 an (Tabelle 95). Daraus errechnet man für P_A den Wert 1,45, da aber direkte elektrische Angaben fehlen, ist diese Zahl nicht genau.

Chlor.

Elektrische Daten:

Flüssig	Gasförmig	Lösungen
a = 0,150 Zakrzewski, Doborzyński (nach Linde).		
$\mu = 0.13 D - Smyth$ (nach Eversheim).		
Mit $A = 35,457$	nicht ur	ntersucht
$a \cdot A = P_A = 5,33$ (nach Luft $\frac{P}{2} = 5,9$)		
(nach Stuart $\frac{P}{2} = 5,85$ — Tabelle 95)		
 μ bedeutet den Dipolmoment und wird in D-Ein Einh.) angegeben. 	nheiten (10–1	⁸ el. stat.

Optische Daten:

Flüssig	Gasförmig	Bemerkungen
$R_A^D = 5,55 \; (L u f t)$	$n_{\infty} = 1,000759 - 1,000760$ $r_{\infty} = 0,157$ ') $R_{A}^{\infty} = 5,57$ $[R_{A}^{D} = 5,75 \text{ (L u f t)}]$	Nach Cuthbertson; Morton, Riding mit $d_{norm} = 2,491 \cdot d_{Luft}$

Da beim Chlor andere Angaben fehlen, wird ausnahmsweise auch die optische Date berücksichtigt und für P_A der Wert $P_A = 5,6$ angenommen.

в	r	0	m.

Elektrische Daten:

Flüssig	Gasförmig	L	ösu	nge	n
a = 0,110 $\mu = 0,40 D$ A n d e r s o n Mit A = 79,916 P _A = 8,79. Ferner a = 0,103 \mu = 0,49 D	$P_A = 8,87$ bei 19,7°C Luft (Messungen von 19,7°C bis 138,8°C)	in CS_2 C_6H_6 CCl_4 C_6H_{12} (Zyklo-	P 11,5 12,5 9,0 9,4	<i>R</i> ^{<i>D</i>} _{<i>A</i>} 9,5 9,75 8,5 9,2	μ ¹ 0,44 D ⁻²) 0,51 D ²) 0,0 0.0
P _A = 8,24 Doborzyński		hexan)			
Aus diesen 3 Werten wert als gleich $P_A = 8,6$	berechnet sich der Mittel- 6 (Stuart 8,5, Tabelle 95)	Ato Mül	mref ler	raktio (bei	on 9 20°C)

¹) In der zitierten Arbeit von Zakrzewski und Doborzyński sind in der Tabelle III (Seite 306) wegen grober Irrtümer in den Landolt-Bernstein-Tabellen (Auflage V) bezüglich der Refraktionsdaten der Halogene in gasförmigem Zustand (nach Cuthbertson) unkorrekte Werte enthalten. Die korrekten Werte sind nämlich:

Element	r∞ für Gas nach Cuthbertson
$Cl_2 \\ Br_2 \\ J_2$	0,157 0,102 0,110

²) Berechnet vom Verfasser. Näheres über Bromlösungen siehe Gmelin, S. 89, 90, 147.

Flüssig	Gasförmig
$n_{\infty} = 1,601$ bei 18°C nach Fricke $n_{\infty} = 1,608$ bei 15°C nach Riviere Daraus folgt $r_{\infty} = 0,110$	$n_{\infty} = 1,001093$ $r_{\infty} = 0,102$ nach Cuthbertson bei der Annahme, dass $d_{norm} = 5,52 \cdot d_{Luft}$ ist. Dann ist
$R_A^{\infty} = 8,79$ $\left[R_A^D = 9,4 (Luft)\right]$	$R_A^{\infty} = 8,15$ (nach Luft 8.4) $R_A^D = 8,7$ (Luft), = 8,4 (Biltz).
Mittely	vert 8,5

Die Extrapolation mittels der Werte des Brechungsexponenten nfür verschiedene Wellenlängen von Fricke und Rivière wurde vom Autor durchgeführt. Sie erfolgt mittels der einfachen Dispersionsformel nach Cauchy, was zulässig zu sein scheint, weil bis $\lambda = 13 \mu$ keine Absorptionsbanden zu finden sind (Gmelin S. 88). Andererseits ist die Atompolarisation für Brom klein (Smyth, vergl. Sugden, S. 737).

Jod.

Elektrische Daten fehlen für den gasförmigen Zustand. Für den flüssigen Zustand gelten die im Bereich von 118,1° bis 167,7° C von Jagielski gefundenen Werte der Dielektrizitätskonstanten ε . Die mit Hilfe der Nayderschen Angaben für die Dichte des flüssigen Jods berechneten Werte ergeben für die Polarisation bei 118,1° C den Wert p = 0,195 und dann bei steigender Temperatur zunehmend bis zu p = 0,211 bei 167,7° C. Eine leichte Assoziation dürfte im Jod angenommen werden (Gróh u. Szelestey).

Im Mittel ist also p = 0.2 und dann für A = 126.93 erhält man

$$\frac{P}{2} = 25,4.$$

Optische Messungen:

Flüssig	Gasförmig
Nach C o b l e n t z kann man nur an- näherungsweise bei 118°C abschätzen dass $n_{\infty} = 1,9 \pm 0,1$ ') ist. Anomale Absorption kommt vor — eine Absorptionsbande im sichtbaren Teil des Spektrums; im Ultrarot bis $\lambda = 2,7 \mu$ ist keine selektive Absorp- tion vorhanden. Dann ist $r_{\infty} = 0,118$ und $R_{\Lambda}^{\infty} = 15,0$ $R^{D} = etwa 15.5 - Lu ft$	$n_{\infty} = 1,001883$ (Extrapolation von Williams nach den Daten von Cuthbertson — im Ultrarot keine Absorptionsbanden). Bei der Annahme $d_{norm} = 8.8 \cdot d_{Lujt}$ (G melin S. 74, Abegg S. 357), bekommen wir $r_{\infty} = 0,110$ und $R_A^{\infty} = 14,0$
¹) Extrapolation des Autors.	$(R_{A}^{D} = 16,15$ Luft 14,3 Biltz).

Mit den Werten von Coblentz und Jagielski lässt sich nach der Formel

$$\mu = 0.01273 \, V \left(P - 2 \, R_A^{\infty} \right) \, T$$

der Wert

 $\mu = 1, 1 D$ bei 118°C und $\mu = 1, 3 D$ bei 168°C

d. h. im Mittel 1,2 D berechnen, obwohl diese Berechnung keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben kann. In Benzol und CS_2 -Lösungen fanden Williams und Allgeier, Williams u. Ogg, Williams (25°C), Müller, Sack (25°C), Müller (20°C)¹) $\mu = 1,2 - 1,0 D$, doch wurde dieser Befund von Wassiliew, Syrkin und Kenez bestritten und μ soll gleich Null angenommen werden wie bei anderen Lösungsmitteln (vergl. die oben zitierten Autoren und auch Ken'it i Higasi, Bhatnagar u. Lakra). Messungen an Lösungen werden aus den Gründen, welche schon oben angedeutet wurden, nicht näher

¹) Es ist interessant zu bemerken, dass Müller im Benzol bei 20°C für $\frac{P}{\frac{2}{2}}$ den Wert 25,0 findet, der mit dem Wert von Jagielski sehr gut übereinstimmt. besprochen. Es sei nur erwähnt, dass verschiedene physikalische und phys.-chemische Eigenschaften der Jodlösungen das Thema zahlreicher Untersuchungen bideten Gröh, Szelestey, Coblentz, Rabinowitsch, S. 76, 77; Gmelin, S. 111, 125, 130, u. s. w).

Edelgase.

Helium.

(Gasförmiger Zustand):

(ε — 1) . 10 ⁶	$(n_{\infty}^2 - 1) \cdot 10^6$
72,8 (25°C) 71,3 (—191°C) Watson, Gundu Rao, Ramaswamy 1931	69,3 Cuthbertson, Koch, Herzfeld, Wolf.
69,9 (25°C) Watson, Gundu Rao, Ramaswamy 1934	69,2 Cuthbertson 1932.
Theoretisch berechnete Werte werden hier nicht erwähnt.	

Es ist also $r_{\infty} = 0,1292$ und für A = 4,002 beträgt $R_A^{\infty} = 0,519$; dasselbe nach Ramsay, Rudorf, aber 0,502 nach Fajans).

Dielektrische Polarisation:

	Flüss	i g		Gast	örmig
p	Temperatur- bereich	Autor	р	Temperatur und Druck- bereich	Autor
0,1246	2,05°—4,19°K (für beide Phasen)	Wolfke, Keesom 1928	0,1344	0°C (aus den Messungen bei 25° und — 191°C)	Watson, Gundu Rao, Ramaswamy 193
			0,131	0°C (25°C)	dieselben 193
	Mit	ttelwert $p = 0.13$	3 und d	araus $P_{A} = 0$	52

DOBIESŁAW DOBORZYŃSKI

1, 0, 0, 11

Gasförmiger Zustand:

$(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$	$(n_{\infty}^2 - 1) \cdot 10^6$
134,0 134,6, im Mittel 134,3 Watson, Gundu Rao, Ramaswamy (bei 25° und -191°C) Mit diesem Wert wird $p = 0,05$ und für $A = 20,183$ bekommt man $P_A = 1,01$.	135,5 Cuthbertson 1913 und 1932 Dann ist $R_A^{\alpha} = 0,995 - 0,996;$ Ramsay, Rudorf und Fajans.

Im flüssigen Zustande wurde Ne nicht gemessen.

Argon.

Gasförmiger Zustand:

$(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$		$(n_{\infty}^2-1)\cdot 10^6$	
550,4 (25°C) 552,0 (-79°C) 556,7 (-191°C), im Mittel: 553 Watson, Gundu Rao, Ramaswamy	555 555 555 555 Mit	Cuthbertson Tausz u. Görlacher Damköhler Lársen (auch Burton, Rusch, Qua $A_{\infty} = 39,944$ ist also $R_A = 4;13 - 4,14$ Ramsay, Ru Fajans, Bennet, Damk	1913 1931 1934 1934 1934 1rder). 1 dorf; öhler.

Für die dielektrische Polarisation sind folgende Werte gefunden worden:

	Gasför	rmig		Flüss	sig
p	Temperatur- bereich	Autor	p	Tcmperatur- bereich	Autor
0,108 korr. auf 0,105 0,103	23°110°C 25°, -79°C, -191°C	Braunmühl (Stuart) Watson, Gundu Rao, Ramaswamy	0,105	82,4 — 88,8°K	Mc Lennan Jakobsen, Wilhelm 1930

Es wird also p = 0,104 angenommen und daraus $P_A = 4,15$.

Krypton.

Flüssig wurde nicht untersucht. Für den gasförmigen Zustand gelten folgende Angaben:

(ε — 1) · 10 ⁶	(n_{∞}^2-1) 10 ⁶
838 (bei 25°C) 839 (bei -79°C); im Mittelwert: 838,5 Watson, Gundu Rao, Ramaswamy.	837,4 Cuthbertson 841,4 Damköhler
Dann ist $p = 0,0754$ und für A = 83,66 ist $P_A = 6,308$	und $R_A^{\infty} = 6,22$ Ramsay, Rudorf; 6,25 Fajans, 6,27 Damköhler.

Xenon.

Flüssig wurde nicht untersucht. Für den gasförmigen Zustand gelten folgende Angaben:

$(\varepsilon - 1) \cdot 10^{6}$	$(n_{\infty}^2 - 1) \cdot 10^6$
1351 (bei 25°C) 1355 (bei -79°C); Mitterwert 1353 Watson, Gundu Rao, Ramaswamy.	1364 Cuthertson 1367 Damköhler
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	und $R_A^{\infty} = 10,10$ Ramsay, Rudorf; 10,19 Fajans, 10,14 Damköhler.

Die gefundenen Werte der dielektrischen Polarisation sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (unterstrichen).

Die Kursiv-Zahlen bezeichnen die Cuthbertsonschen Verhältnise. Man sieht wirklich, dass die Verhältnisse der dielektrischen Polarisation der Elemente, welche in einer vertikalen Reihe sich befinden, nahezu konstant für alle Vertikalreihen sind. Jedoch sind sie nicht vollständig ganzzahlig. Tabelle L

с. v.	2	1	4		9		10	
Kombina- tions Verhält- nisse		Ar	не — х	Kr	Не 12.1	$\frac{X}{He} = 19.5$	$\frac{X}{Ne} = 10$	
Dpe		Ar	<u>Ne</u> ⁴ 11	Kr	1r - 1 - 32	X	Ar - 244	I
(fru	Не 0.52	Ne 1·01	Ar 4·15		Kr 6·31		X 10·12	
VIII Gruppe		1						I
VII Gruppe		101 - and	(1 - 2 20)	Br	C1 _ 1.94	1 - 0.50	Cl - 2 JU	1.36
		{ [1-45]	<i>Cl</i> 5.6		B_T 8.6		$\left\{ \frac{l}{14.0} \right\}$	
addr IV		S - 4.10	0				Gas	16.
Gr		0	S.08		20 20 6		Te ?	I
ppe		P	N - 4.00					21.
Gru		N 2-20	P 8-98		A8 2		Sb ?	2
	Н 1.04							intale Itnisse
Period			11	t u	1	N	-	Horizo Verhäl

236

Es ist noch zu betonen dass

$$\frac{H}{He} = \frac{1,04}{0,52} = \frac{2}{1} = 2 \quad \text{und} \quad \frac{Ne}{He} = \frac{1,01}{0,52} \cong \frac{2}{1} \cong 2 \text{ ist.}$$

Zum Vergleich wird noch die originelle Tabelle (Nr. II) von Cuthbertson und Parr Metcalfe mit den $(n_D - 1) \cdot 10^6$ -Werten angegeben. Die entsprechenden C. V. zeigen Abweichungen von der Ganzzahligkeit von derselben Grössenordnung wie die C. V. bei der dielektrischen Polarisation und sind mit diesen innerhalb der Fehlergrenzen gleich¹).

H ₁ 139							2 He ⁻¹) 72	
	N ₂ 297		02 270		F ₁ 192		2 Ne 137	
		$\frac{P}{N} = 4.03$	_	$\frac{S}{O} = 4.08$	_	$\frac{Cl}{F}=4{\cdot}\theta\theta$		$\frac{Ar}{Ne} = 4^{\circ}15$
	$\frac{1}{2}P_4$		$\frac{1}{3}S_6$		Cl ₂		2 Ar	
	1197	$\frac{As}{D} = I^3$	1101	$\frac{Se}{c} = 1.42$	768	$\frac{Br}{cv} = 1.47$	568	$\frac{Kr}{r} = 1.50$
	As 1550	P	Se 1565	2	Br ₂ 1125	64	2 Hr 850	Ar
				$\frac{Te}{S} = 2.3$		$\frac{J}{Cl} = 2.5$	0.2	$\frac{X}{Ar} = 2.43$
			2495		1920		1378	
				1				

Tabelle II.

und $\frac{H}{He} = \frac{139}{72} = 1.93 \cong 2;$ $\frac{Ne}{He} = \frac{173}{72} = 1.90 \cong 2.$

Zusammenfassung.

C. Cuthbertson und E. Parr Metcalfe fanden im Jahre 1907, dass die Molekularrefraktion der Elemente für den gasförmigen Zu-

¹) Seit dem Jahre 1907 gibt es viel neuere Daten für die $(n_D - 1)$. 10⁶ - Werte. Für diese Werte sind die Abweichungen etwas kleiner (eine entsprechende Tabelle wird nicht angegeben).

stand von der Stellung des Elements im periodischen Systems abhängt. Diese Abhängigkeit wird durch die sogenannten Cuthbertsonschen Verhältnisse 1:4:6:10 gekennzeichnet. Diese Zahlen werden gefunden, indem man von der ersten Horizontalreihe ausgehend bis zur vierten Reihe die Verhältnisse der Refraktion der Elemente bildet, unabhängig davon, in welcher Vertikalkolonne sich die entsprechenden Elemente befinden.

Der Verfasser zeigt, dass dieselben Verhältnisse auf Grund der Werte der dielektrischen Polarisation der Elemente zu errechnen sind. Diese Polarisation ist für mehrere Elemente gleich für beide Zustände (flüssig und gasförmig) — vergl. die Arbeit von Z a k r z e w s k i und D ob o r z y ń s k i "Quelques remarques au sujet de la polarisation diélectrique des corps simples", veröffentlicht in Bull. de l'Acad. Pol. de Sc. et d. Lettres, 300, 1930; Phys. Ber. 1350, 1931. Eine Ausnahmestellung nehmen in dieser Hinsicht die Halogene ein. Aus diesem Grunde wird die dielektrische Polarisation dieser Stoffe näher besprochen. In der flüssigen Phase ist in diesen Körpern die Existenz der Dipole nicht ausgeschlossen, was wahrscheinlich mit der Tatsache, dass Halogene eine Neigung zur Ionenbildung aufweisen, in engem Zusammenhang steht.

Im letzten Abschnitt gibt der Verfasser eine Tabelle an, die die Werte der dielektrischen Polarisation für alle bisher untersuchten Elemente, wie auch die entsprechende C. V. enthält. Der Vergleich mit den der originellen Arbeit von Cuthbertson und Metcalfe (1907) entnommenen Zahlen führt zum Resultat, dass gute Übereinstimmung (innerhalb der Fehlergrenzen) besteht. Ebenso wird die Existenz der Abweichungen der Cuthbertsonschen Verhältnisse von der Ganzzahligkeit bestätigt. Die Cuthbertsonschen Verhältnisse sind bisher theoretisch noch nicht diskutiert worden.

Herrn Prof. Dr. K. Zakrzewski spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die Anregung, dauernde Förderung und das grosse Interesse an dieser Arbeit.

Krakow, Physikalisches Institut d. Jagellonischen Universität.

¹) Um Moleküle, die aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen bestehen, einheitlich vergleichen zu können, reduzieren Cuthbertson und Metcalfe alle Angaben auf zweiatomige Moleküle. Die vom Autor bei dielektrischen Polarisation eingeführte Reduktion (S. 222), entspricht also derjenigen auf einatomige Moleküle. Die Annahme, dass alle Elemente einatomig seien, wird also nur schematisch, für Vergleichszwecke, gemacht.

LITERATURVERZEICHNIS.

Bemerkung: Die in den Monographien und Lehrbüchern zitierte ältere Literatur ebenso wie diejenige, die in der Arbeit von Zakrzewski und Doborzyński schon enthalten ist, wird teilweise fortgelassen.

Die in dem physikalischen Institut der Universität Kraków ausgeführten Arbeiten:

Dobiński, Bull. Int. de l'Acad. Pol. des Sc. et Lettres (A), (weiter mit "Bull." bezeichnet), 1932 (Schwefellösungen). ZS. f. Phys. 83, 129, 1933 (Phosphor).
Doborzyński, Bull. 97, 1930 (Brom). ZS. f. Phys. 66, 656, 1930 (Brom).

Jagielski, Bull., 327, 1933 (Jod).

Nayder, Bull., 231, 1934 (Jod).

Rosental, Bull. 377, 1928 (Schwefel). Bull. 247, 1930 (Schwefel). ZS. f. Phys. 66, 652, 1930 (Schwefel).

Zakrzewski und Doborzyński, Bull. 300, 1930 (Polarisation der Elemente).

A b e g g, Handbuch der anorganischen Chemie 4 Band. II. Abt. 1913. (Assoziation der flüssigen Halogene).

Addenbrooke, Phil. Mag. 47, 945, 1924, u. 1, 225, 1926.

Andrews, Physics 1, 366, 1931.

Augustin, Ann. d. Phys. 46, 419, 1915.

Bennett, Phys. Rev. 45, 200, 288, 1934, u. 47, 790, 1935.

Bhagavantam, Phys. Ber. 1720, 1933.

Bhatnagar u. Lakra, Phys. Ber. 2090, 1933 (Existenz des Jod-Ions).

Biltz, ZS. f. Elektrochem. 28, 67, 68, 1922.

Bodareu, Atti Acad. Lincei 22, (2), 480, 1913; Cim. (6), 7, 165, 1914.

Born u. Heisenberg, ZS. f. Phys. 23, 388, 1924.

Breit, Rev. Modern. Physics 4, July 1932, Vol. 3, 471, 490.

Brindley, Phil. Mag. 7, 891, 1929, Phys. Rev. 43, 1030, 1933.

Broxon, Phys. Rev. 38, 2049, 1931.

Cagniard, Ann. de Phys. 9, 10, 460, 1928, (Der wahrscheinlichste Wert für ε für Luft ist 1,000576, S. auch Stuart).

Cheney, Phys, Rev. 29, 292, 1927.

Coblentz, Phys. Rev. 16, 70, 90, 1903; 17, 51, 1903.

Curtis, Phys. Rev. 41, 386, 1932.

Cuthbertson u. E. Parr Metcalfe, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 207, 135, 147, 1907.

Cuthbertson, ebenda 213, 1, 1913. Proc. Roy. Soc. London 80, 411, 1908; 83, 149, 1909; 84, 13, 1911; 114, 659, 1927; 135, 40, 1932; u. 139, 517, 1933; Phil. Mag. 25, 594, 1913.

Damköhler, ZS. f. Phys. Chem. (B), 27, 130, 1934.

Debye, Polare Molekeln, Hirzel, Leipzig 1929; Phys. ZS. 36, 100, 193, 1935.

Debye u. Sack, Handbuch der Radiologie Band VI, 2, Auflage, Teil II, 1934.

Estermann u. Sack, Ergeb. der exat. Naturwiss. Band VIII, 273, 1929.

Ebert, "Dipolmoment u. chemische Struktur", Leipziger Vorträge 1929.

Fajans, ZS. f. phys. Chem. (B), 24, 103, 117, 1934.

Fricke, Ann. d. Phys. 16, 885, 1905.

Fritts, Phys. Rev. 21, 198, 1923, u. 23, 345, 1924.

Fuchs u. Wolf, Dielektrische Polarisation. Leipzig 1935. Akad. Verlags-Ges.

Gerold, Ann. d. Phys. 65, 93, 1921.

- Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chem. Bände "Chlor", "Brom", "Jod", neueste Auflage (Text u. Anhang).
- Gróh u. Szelestey, (auch Papp, Takacs). ZS. f. phys. Chem. 149, 153, 195, 1930; ZS. f. anorg. Chem. 162, 287, 333, 1927.
- Herzfeld u. Wolf, Ann. d. Phys. 76, 71, 95, 567, 1925.
- Heydweiller, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 724, 1914. ZS. f. Phys. 1, 393, 1920.
- Jaffé. Handbuch der Experimentalphysik (Wien-Harms) Band 19, Leipzig 1928, Akad. Verlagsgesellschaft. S. 67 u. w.
- Jordan, Broxon, Walz, Phys. Rev. 46, 66, 1934, (e der Luft).

Ken'iti Higasi, Phys. Ber. 1384, 1934.

Kirkwood, Keyes, Phys. Rev. 37, 202, 1931.

Ladenburg u. Wolfson, ZS. f. Phys. 79, 42, 1932.

Lársen, ZS. f. Phys. 88, 389, 1934.

- Lewis, "Valence and the Structure of Atoms and Molecules" Chemical Catalogue Company, New York 83, 1923.
- Lowery, Proc. Phys. Soc. London 40, 23, 1927.
- Luft, ZS. f. Phys. 84, 767, 1933.
- Mac Lennan, Jacobsen, Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, 24, Section 111, 1930.
- Mac Nabney, Moulton, Benschlein, Phys. Rev. 47, 695, 1935.
- Matossi, "Das ultrarote Spektrum" Springer, Berlin 1930, u. ZS. f. phys. u. chem. Unterricht 47, 29, 1934.
- Michels, Phil, Mag. (7), 13, 1192, 1932.
- Michels, Jaspers u. Sanders, Physica 1, 627, 1934.
- Mondain Mouval u. Schneider, C. R. 186, 1356, 1928.
- Morton, Riding, Phil. Mag. 1, 726, 1926.
- Müller u. Sack, Phys. ZS. 31, 815, 1930.
- Müller, ebenda 34, 689, 1933; 33, 731, 1932.
- Occhialini, Cim. (6), 7, 108, 1914; Atti Lincei 22, 482, 1913.
- Pauling, Phys. Rev. 27, 181, 1926; Proc. Roy. Soc. (A), 114, 181, 196, 1927; Phys. Ber. 613, 1932.
- Rabinowitsch, ZS. f. phys. Chemie (A), 119, 82, 1926 auch Finkelstein ebenda 121, 47, 1926.

Raman, Krishnan, Phil. Mag. 3, 715, 1927; 5, 498, 1928.

- Ramsay, Rudorf, "Die Edelgase", 1918, S. 59.
- Rivière, C. R. 131, 672, 1900.
- Sänger, Phys. ZS. 31, 306, 1930.
- Scheibe, Chem. Berichte 59, 1332, 1926.
- Smyth, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 2151, 2162, 1924; ebenda 51, 2051, 2058, 1929; Phys. Ber. 996, 1933.
- Sponer, ZS. f. Elektrochemie 34, 484, 1928.
- Stuart, ZS. f. Phys. 47, 457, 1928 u. "Molekülstruktur", Springer, 1934, S. 303, 304, (Jod); Tabelle 95 enthält Polarisierbarkeiten α der Moleküle der Elemente.

Sudgen, "Dipole Moments", A general discussion held by the Faraday Society 734, 1934. Uhlig, Kirkwood u. Keyes, Journ. Chem. Physics 1, 155, 1933. Tangl, Ann. d. Phys. 26, 59, 1908. Tausz u. Görlacher, ZS. f. techn. Physik 12, 19, 123, 1931. Van Vleck, "The Theory of electric and magnetic susceptibilities", London Oxford Clarendon Press, 1932. Vinti, Phys. Rev. 42, 632, 1932; efenda 41, 813, 1932. Wassiliew, Syrkin und Kenez, "Nature", S. 71, 1935. Wasastjerna, Phys. Ber. 994, 995, 1933; Chem. Zentralblatt 729, III, 1921; 1538, III, 1923; ZS. f. phys. Chemie 101, 193, 1922. Watson, Gundu Rao u. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. 132, 569, 1931 u. ebenda 143, 558, 1934. Williams, Phys. ZS. 29, 174, 180, 1928 u. "Fortschritte der Chemie, Physik und phys. Chemie", Band 20. Heft 5, S. 20-25, 1930. Williams u. Allgeier, Journ. Am. Chem. Soc. 49, 1676, 2416, 2421, 1927. Williams u. Ogg, ebenda 50, 94, 128. Wisniewski, Acta Phys. Polon. 2, 383, 1933. Literatur abgeschlossen am 1 August 1935. Eingegangen am 25 September 1935.

NACHTRAG BEI DER KORREKTUR:

1). Kronjäger, (ZS. f. Phys. 98, 17, 1935) findet für Kr

$$(n_{\infty}^{2} - 1)$$
. $10^{6} = 837.8$
 $(n_{\infty}^{2} - 1)$. $10^{6} = 1367.4$.

und für X

2). Michels, Sanders und Schipper, (Physica 2, 753, 1935) untersuchten Wasserstoff bei 25° u $100^{\circ}C$ und bis 1425 Atm. und fanden

 $\varepsilon = 1,0002697 \pm 5.10^{-7}.$

3). Walker in Trans. Faraday Soc. 31, Heft 10, 1935, befasste sich mit den optischen Eigenschaften der Jodlösungen und dem Problem der Solvatation.

241



Witold Jacyna.

Evaluation de l'échelle thermodynamique.

Obliczenie skali termodynamicznej.

"The history of Science shews that, even during that phase of her progress in which she devotes herself to improving the accuracy of the numerical measurement of quantities with which she has long been familiar, she is preparing the materials for the subjugation of new regions which would have remained unknown if she had been contented with the rough methods of her early pioneers" ¹).

Maxwell.

"Dzieje nauki wykazują, że, nawet w okresach rozwoju, kiedy uczeni starają się ulepszać dokładność pomiarów oddawna znanych wielkości fizycznych, przygotowują się jednocześnie do opanowania jeszcze niezbadanych obszarów wiedzy"²). *Maxwell.*

Streszczenie.

W stęp. Obliczenia temperatury bezwzględnej począwszy od r. 1850 a nawet 1834 prowadzą wciąż ku wynikom coraz ściślejszym. Z równania Carnota-Clapeyrona (1834) wynika $\Psi_0 = 267 \,^{\circ}K$; Kelvin, Rankine (1853), Jochmann (1860) i inni podają wartości znacznie ściślejsze: 272,5 i 274,5; Weinstein (1901) oblicza wartość Ψ_0 między 273,58 i 273,39, a potem cały szereg badaczy: Buckingham, Holborn, Henning, Heuse, Otto, Roebuck, Keyes, Keesom, Tuyn i inni od r. 1907 aż do r. 1935 podają wartości bardzo bliskie 273,2°K z wyjątkiem Hoxtona, który w r. 1916 i 1919 obliczył $\Psi_0 = 273,37 \,^{\circ}K$ oraz Kamerlingh Onnesa, który przyjmował stałe wartość 273,1°K.

Również niema jeszcze porozumienia co do tablic redukcyjnych podających różnice $t - t_{\beta} = \Delta t_{\beta}$ oraz $t - t_{\alpha} = \Delta t_{\alpha}$ dla obliczenia temperatury rzeczywistej t na podstawie wskazań termometrów gazowych t_{β} (przy stałej objętości) oraz t_{α} (przy stałem ciśnieniu).

¹) Introductory Lecture on Experimental Physics, November 25, 1871. The Scientific Papers of James Clerk Maxwell, *II*, 244, 1890.

²⁾ Tłumaczenie P. Władysława Natansona, Widnokrąg Nauki, Lwów-Warszawa, 1934, str. 202.

Podawane przez rozmaitych autorów wielkości Δt_{β} (Tablica I) różnią się od siebie o 50% przy — 150°C, o 60% przy — 100°C, o 75% przy — 50°C; wielkości Δt_{α} zaś (Tablica II) są różne o 50% przy 200°C, o 85% przy 500°C i t. d. Niezbędne są zatem dalsze udoskonalenia pomiarów i obliczeń.

I. Przy obliczeniu temperatury bezwzględnej powinniśmy odróżniać temperatury "praktyczne"

$$t_{\beta} = 100 \frac{p_{t} - p_{0}}{p_{100} - p_{0}} \quad \text{lub teiz} \quad t_{\alpha} = 100 \frac{v_{t} - v_{0}}{v_{100} - v_{0}} \tag{1}$$

czyli wskazania termometru o stałej objętości lub też o stałem ciśnieniu od temperatury rzeczywistej

$$t = 100 \frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0} \frac{\beta_{0^\circ C, 100^\circ}}{\beta_{0^\circ C, t}} = 100 \frac{v_t - v_0}{v_{100} - v_0} \frac{\alpha_{0^\circ C, 100^\circ}}{\alpha_{0^\circ C, t}},$$
(2)

gdzie[•] β i α , spółczynniki Charlesa i Gay-Lussaca, w przedziale od 0° C do 100° C są mierzone bezpośrednio, a w przedziałach od 0° C do t[°] C dają się obliczyć zapomocą równania stanu lub też wzorów interpolacyjnych.

W pracy niniejszej obliczamy $\beta_{0^{\circ}C,t}$ oraz $\alpha_{0^{\circ}C,t}$ dla helu zapomocą równania stanu: (25)

$$vp = R\Psi + ap(10\Psi_0 - t)(1 - e^{\eta}), \ \eta = bB_tB_pB_k$$
 (*)

w którem "funkcja temperatury" dla helu:

$$B_t = \Psi - 32 + \frac{1500}{\Psi - 0.17},$$

"funkcja ciśnienia":

$$B_{p} = B'_{p} B''_{p} = \frac{p^{x} - p^{x}_{q}}{p^{x}_{k}} \cdot e^{-\frac{p^{x}_{\pi}}{p}}, \quad p^{x}_{q} = 5,42 \Psi e^{-0,0830 \Psi},$$

"funkcja krytyczna":

$$B_{k} = 1 + \frac{p^{x} - p^{x}_{q}}{p^{k}_{x}} \cdot \frac{\Psi}{\Psi_{k}} e^{-\frac{\Psi}{\Psi_{k}}} - \frac{1}{3,6} \left[\left(\frac{p_{k}}{p} - 1 \right)^{2} + \left(\frac{\Psi_{k}}{\Psi} - 1 \right)^{3} \right]^{\frac{1}{256}}$$

i wreszcie

 $p_{\pi} = x^4 p_q$, $x = \frac{1}{4}$, b = -0.0230, a = 0.000001085; wartości parametrów krytyczne: $\Psi = 5.32^{\circ}K$ i $p = 2.34.10^{4} \text{ kg/m}^2$. Wartość Ψ_0 uprzednio możemy przyjąć równą 273° K. Eliminując β oraz α w równaniach (2) zapomocą (*) oraz łącząc z równaniami (1), dochodzimy do wzorów:

$$\Delta t_{\beta} = -t_{\beta} \frac{\Psi N_{\beta} + 0.245}{\Psi N_{\beta} + 19500}, \ N_{\beta} = \frac{0.364}{t} + \left(\frac{1}{\Psi_{0}} - \frac{10}{t}\right) e^{\gamma_{0}} - \frac{1}{\Psi_{0}}$$

- dla termometru helowego o stałej objętości i podobnie

$$\Delta t_{\alpha} = -t_{\alpha} \frac{N_{\alpha} + 0.258}{N_{\alpha} + 19500}, \quad N_{\alpha} = \frac{100}{t} - 1 - \left(\frac{10\Psi_{0}}{t} - 1\right)e^{\eta}$$

- dla termometru helowego przy stałem ciśnieniu.

Wartości $\Delta t_{\beta} = t - t_{\beta}$ oraz $\Delta t_{\alpha} = t - t_{\alpha}$, obliczone zapomocą wzorów poprzednich w przedziałach od — 272,5° C do 1000° C dla termometru o stałej objętości i od — 269° C do 1000° C dla termometru o stałem ciśnieniu dla helu podajemy w tablicach I i II.

Podobnie tylko obliczyć można temperaturę bezwzględną np. Ψ według znanego wzoru Carnota-Kelvina:

$$\Psi = (\Psi_{100} - \Psi_0) \frac{Q_t}{Q_{100} - Q_0},$$
(3)

skąd też widzimy, że założyć $\Psi_x = 0$ możemy tylko pod warunkiem, iż $Q_x = 0$, co oznacza, że zero skali termodynamicznej czyli "zero bezwzględne" nie może być obrane dowolnie, lecz odpowiada stanowi, w którem wszelkie oddziaływania termiczne bez zmiany temperatury są zasadniczo wykluczone. Dowiedliśmy, że przy oznaczonych warunkach ciała nie mogą posiadać energji cieplnej¹). Wiemy jednakże, iż przy obliczeniu Ψ wzór (3) nie daje się zastosować bezpośrednio (¹¹).

II. W teorji klasycznej obliczenia temperatury bezwzględnej opierają się na "prawie Joule'a"; jednakże nie jest rzeczą możliwą dać temu prawu uzasadnienie doświadczalne²). Ograniczając się zatem do dziedziny wielkości mierzalnych bezpośrednio, czynimy dwa następujące założenia

(4)
$$\left\{ \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_t \right\}_{p=0}^{t} = 0, \quad \text{oraz} \quad \left\{ \left(\frac{\partial \beta}{\partial t} \right)_v \right\}_{p=0}^{t} = 0, \quad (5)$$

gdzie $c_v = lim \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_v$ oznacza "ciepło właściwe" przy stałej objętości,

¹) W. Jacyna, ZS. f. Phys. 41, 211. 1927. Phys. ZS, 28, 908, 1927 i inne.

²) W. Jacyna, ZS. f. Phys, 51, 292, 1928.

WITOLD JACYNA

 $\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_{\tau}$ — spółczynnik (rzeczywisty) C h a r le s'a. Oba założenia (4) i (5) są wynikami doświadczeń nad stanem gazów przy niskiem ciśnieniu, dokonanych przez V. R e g n a u lt a (4), stwierdzonemi przez wszystkie badania późniejsze i nowoczesne. (8), (15), (20).

Na podstawie obu zasad termodynamiki dochodzimy zatem do wzoru¹):

$$\frac{d^2 t}{d \Psi^2} = 0, \qquad (6)$$

skąd, oznaczając przez b_0 i b dwie stałe całkowania, mamy:

$$\Psi = b_0 t + b. \tag{7}$$

Ze względu na linjowość funkcji Ψ według (7) zawsze możemy założyć:

$$b_0 = \frac{\Psi_{100} - \Psi_0}{t_{100} - t_0} = 1 = \frac{d\Psi}{dt}, \qquad (8)$$

czyli

$$\Psi = t + b. \tag{9}$$

W celu obliczenia stałej b stosujemy termodynamiczne równanie stanu w formie ogólnej²).

$$v p = R_g \Psi \frac{dt}{d\Psi} - \frac{v}{A} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t, \qquad (10)$$

gdzie R_g jest to "stała" gazowa (realna)

 $R_g = (v_0 p_0)_v \beta,$

która zapomocą spółczynników odstępstwa gazów realnych³) od praw Boylea-Mariottea

$$1 + \lambda'_{v} = \frac{(v_{0} p_{0})_{v}}{(v_{0} p_{0})_{760}}, \quad 1 + \lambda = \frac{(v_{0} p_{0})_{p} = 0}{(v_{0} p_{0})_{760}}$$
(11)

i Charles'a

$$1 + x'_v = \frac{\beta}{\beta_0}, \quad 1 + x_v = \frac{\beta p = 0}{\beta_0}$$
(12)

- ²) W. Jacyna, Bull. Acad. Polon. (A), 1934 pp. 4 i 14.
- ³) W. Jacyna, Acta Physica Polonica, 3, 15, 1934.

¹) W. Jacyna, Acta Physica Polonica, 2, 419, 1934.

daje się wyrazić w postaci

0h

$$R_g = \frac{\rho'_v}{\rho} R = \frac{(1 + \lambda'_v) (1 + x'_v)}{(1 + \lambda) (1 + x_v)} R, \qquad (13)$$

gdzie $R = (v_0 \ p_0)_{p=0} \cdot \beta_{p=0}$ oznacza stałą gazową (idealną), β_0 spółczynnik C harles'a *rzeczywisty* przy 0° C i ciśnieniu jednej normalnej atmosfery (760 mm Hg).

Przy rozszerzeniu izotermicznem przy temperaturze t = 0 aż do stanu próżni zupełnej (p = 0) oznaczamy

$$v p = (v_0 p_0) p = 0$$
 (14)

oraz na podstawie wzorów (11), (12) i (13) otrzymujemy

$$\frac{\rho'_v}{\rho_v} = 1. \tag{15}$$

Następnie teorja gazów realnych (¹) prowadzi ze względu na założenie (4) do wzorów:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0} = 0, \quad \text{czyli} \quad U = F(t), \tag{16}$$

z których każdy jest matematycznie ścisłym wyrazem "prawa Joule'a", odrzuconego jako *założenie* lecz uzasadnionego obecnie jako *wynik* na podstawie twierdzenia o "*uprzednim wyborze funkcji*"¹).

Zatem równanie stanu (10) przy t = 0 wobec równań (8), (13), (15) oraz (16) przybiera kształt

$$vp = R\Psi_0, \qquad (17)$$

gdzie R oznacza stałą gazową (idealną); następnie przypominając jej wyrażenie ($R = (v_0 \ p_0)_{p=0} \cdot \beta_{p=0}$) w połączeniu równań (14) i (17) znajdujemy uzasadnienie znanego wzoru

$$\Psi_0 = \frac{1}{\beta p = 0}, \tag{18}$$

¹) W. Jacyna. Bull. Acad. Polon. (A), 1934 p. 375.

wobec czego zapomocą równania (7), otrzymujemy wartość stałej

$$b = \frac{1}{\beta_{p=0}} \tag{19}$$

czyli, postępując analogicznie dla spółczynnika Gay-Lussaca a,

$$b = \frac{1}{\alpha_p} \tag{20}$$

W jednym z artykułów poprzednich (¹⁶) obliczyliśmy wartości $\Psi_0 = 273,21_5$ oraz $\beta_{p=0} = \alpha_{p=0} = 0,0036601$, stosując uproszczone równanie stanu dla helu. Dla temperatury t = 0 oraz p = 1 Atm. równanie do-kładne (*) przybiera kształt

$$(v_0 p_0)_{1 \text{ Atm}} = R \Psi_0 + 10 \, a \, p \, \Psi_0 (1 - e^{\eta_0}) \, ,$$

skąd

$$\Psi_{0} = \frac{(v_{0}p_{0})_{1 \text{ Atm}}}{R + 10 a p_{0} (1 - e^{\gamma_{0}})}.$$
(21)

Biorac pod uwagę, że dla helu (18)

$$(v_0 p_0)_{1 \text{ Atm}} = 57904 \text{ kgm}/_{kg}, \quad R = 211.82 \frac{\text{kgm}}{\text{sgm}}/_{kg}$$

$$a = 0,000001085, p_0 = 10333 \text{ kg/m^2}$$
 i $1 - e^{\gamma_0} = 0,964$

otrzymujemy na podstawie wzoru (21)

$$\Psi_{0} = 273.22 \ ^{\circ}K.$$

zatem:

$$\beta_{p=0} = \alpha_{p=0} = 0,0036600_{5}$$

Wartości te są ściśle równe tym, które przyjęliśmy przy obliczeniu własności termodynamicznych helu, neonu oraz wodoru (¹⁸), (²⁵), (²⁶); zostały one potwierdzone przez nowe pomiary i obliczenia systematyczne efektu Joule'a - Thomsona dla helu (³¹), (³⁵).

Rękopis otrzymany dn. 2 listopada 1935.

. In troduction. Les tentatives de la définition de la température indépendamment des propriétés du corps thermométrique sont déjà depuis longtemps connues (¹). C'est vers 1834 qu'en reproduisant la théorie célèbre de Sadi Carnot (²), Paul Emile Clapeyron (³) avait écrit une relation appliquée aux gaz parfaits sous la forme de vp = $R(t + \frac{1}{\alpha})$ où, en accord avec les données des expériences anciennes, il admit que

$$\frac{1}{\alpha} = 267.$$

En 1847 Henri Victor Régnault (*) signala aussi dans ses études expérimentales sur les gaz les avantages des "gaz parfaits" pour les mesures de la température.

Cependant un fondement théorique exact de la notion d'une échelle thermométrique parfaite, ou, comme on dit aujourd'hui, d'une échelle thermodynamique fut donné en 1849 par William Thomson (⁵) Lord Kelvin) dans ses travaux entièrement liés avec les idées de Sadi Carnot.

Les recherches dans cette direction, commencées par le Bureau International des Poids et Mesures vers la fin du siècle passé et effectuées par J. Pernet (⁶), M. E d. Guillaume (⁷), P. Chappuis (⁶) etc., portent d'abord un caratère empirique, tandis qu'en même temps la théorie de l'échelle thermodynamique est adoptée et développée par excellence en Allemagne par Clausius (⁹), Jochman (¹⁰), Weinstein (¹¹) et en Angleterre par Rankine (¹²), Rose Innes (¹³) etc.

En octobre 1887 le Comité international des Poids et Mesures décida sur la proposition de P. Ch a p p u i s de rapporter toutes les températures à l'échelle du thermomètre à hydrogène (¹⁴) sous volume constant, car ce gaz était considéré alors comme "le plus parfait".

Déjà en 1907 ce problème apparut aussi dans le Travaux et Mémoires du Bureau international et c'est D. B er t h e l o t qui dans son travail fondamental (¹⁵) donne une base théorique à la décision précédente du Comité international. Toutefois l'échelle thermodynamique absolue n'était pas encore légalisée, parce que le problème de l'évaluation des températures absolues n'était pas encore résolu pratiquement avec une précision suffisante. En effet, la réduction des températures mesurées à l'aide d'une échelle empirique à l'échelle thermodynamique (absolue) augmentait les erreurs probables des indications thermométriques généralement en dix fois environ. Or, on se sert dans divers pays de différentes valeurs de la température d'équilibre entre la glace et l'eau saturée d'air à la pression d'une atmosphère normale (point de fusion de la glace) dans l'échelle thermodynamique. Nous avons comparé quelques unes de ces valeurs dans le tableau suivant:

Pays	Valeur	s de la temp absolue Ψ₀ºK	érature
Pologne	273,0	273,10	(273,22)
Angleterre	273,0	273,15	
France	273,0	273,13	
Allemagne	273 20	273,17	(273,22)
Pays Bas	273,09	273,14	
Etats Unis	273,0	273,15	
URSS	273,0	273,1	273,20

A cause de cela les résultats déduits des formules fondées sur le second principe de la thermodynamique ne peuvent être comparés. Cette inexactitude dans la région des températures élevées et moyennes peut être *pratiquement* presque négligée. Mais avec la diminution de la température l'erreur augmente, et dans la région des températures très basses la connaissance incomplète des températures *absolues* des repères fondamentaux est déjà inadmissible à tous les points de vue. Le désavantage mentionné devient le plus marqué dans les cas où l'on veut faire usage pratique des résultats des recherches effectuées dans les laboratoires cryogènes des divers pays.

Voilà pourquoi 1) l'adoption d'une valeur déterminée de la température absolue du point de fusion de la glace calculée aussi exactement que possible et 2) la légalisation définitive de l'échelle thermodynamique comme telle sont aujourd'hui des questions d'une grande importance.

Le choix d'un corps thermométrique et d'une méthode d'évaluation des températures absolues basée sur des données expérimentales sur le corps thermométrique choisi ou, en d'autres termes, la construction de l'équation thermodynamique d'état de ce corps, sont des questions entièrement liées avec le problème précédent.

On peut voir de la Fig. 1 — où l'axe des abscisses est le temps (en années) et les valeurs Ψ_0 , calculées par différents auteurs.

sont les ordonnées — que déjà vers 1921 cette question a pris une forme réelle parce que les écarts maxima relatifs $\Delta \Psi_0$



 $\Delta \Psi_0 \cong 0,5^\circ C$

dans un intervalle de quatre années (1903—1907) sont réduits vers 1921 à la valeur de

$$\Delta \Psi_0 \cong 0.07^{\circ} C$$

qui dans la période de 14 années (1921-1935) reste invariable¹).

I. La température empirique et lechelle thermodynamique.

1. La température t (vraie) et les coefficients de Charles et de Gay-Lussac.

Les coefficients de Charles

$$\beta_{0^{\circ}, t^{\circ}C} = \frac{p_t - p_0}{p_0 t}$$
(1)

et de Gay-Lussac

$$\alpha_{0^{\circ}, t^{\circ}C} = \frac{v_t - v_0}{v_0 t}$$
⁽²⁾

¹⁾ On peut cependant réduire la différence précédente à une valeur négligeable en ayant recours à l'étude systématique des proprietés thermodynamiques de l'hélium et en améliorant les méthodes d'évaluation de la valeur Ψ_0 .

sont immédiatement liés avec la température t (vraie) par les relations (1) et (2). Si les coefficients $\beta_{0^\circ, t^\circ C}$ ou $\alpha_{0^\circ, t^\circ C}$ étaient connus, on pourrait écrire pour évaluer la température vraie

$$t = \frac{p_t - p_0}{p_0 \beta_{0^\circ, t^\circ C}} \text{ ainsi que } t = \frac{v_t - v_0}{v_0 \alpha_{0^\circ, t^\circ C}}$$
(3) et (4)

 p_t , v_t et p_0 , v_0 étant la pression et le volume qui correspondent à la température t^0 et 0^0 respectivement.

L'expérience immédiate nous offre généralement les coefficients β et α dans l'intervalle de température déterminé par les deux repères fondamentaux: point de fusion de la glace et d'ébullition d'eau sous la pression d'une atmosphère normale; c'est à dire nous connaissons généralement les valeurs

$$\beta_{0^{\circ}, 100^{\circ}C} = \frac{p_{100} - p_0}{100 p_0} \quad \text{et} \qquad \alpha_{0^{\circ}, 100^{\circ}C} = \frac{v_{100} - v_0}{100 v_0}. \quad (5) \text{ et } (6)$$

On doit alors calculer les valeurs intermédiaires $\beta_{0^\circ, t^\circ C}$ et $\alpha_{0^\circ, t^\circ C}$ entre 0° et une température quelconque t par interpolation, si la température est incluse dans l'intervalle fondamental 0° — 100°C et par extrapolation dans les cas, où l'on veut mesurer la température vraie hors de cet intervalle. C'est l'équation thermodynamique d'état qui nous permet d'accomplir ici les calculs nécessaires ¹).

En éliminant p_0 et v_0 des équations (3) et (4) à l'aide des équations (5) et (6) on peut enfin représenter la température t par les relations suivantes ²):

$$t = 100 \frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0} \cdot \frac{\beta_{0^\circ, 100^\circ C}}{\beta_{0^\circ, t^\circ C}} = 100 \frac{v_t - v_0}{v_{100} - v_0} \cdot \frac{\alpha_{0^\circ, 100^\circ C}}{\alpha_{0^\circ, t^\circ C}}$$
(7)

2. La température pratique mesurée à l'aide du thermomètre à gaz sous volume constant (t_{β}) et sous pression constante (t_{α}) .

Les valeurs de la température pratique mesurée à l'aide des thermomètres à gaz ("indications thermométriques") sont définies par les formules

$$t_{\beta} = 100 \ \frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0} \tag{8}$$

1) Dans le même but on fait généralement l'usage des isothermes des gaz réels.

²) Les formules usuelles $t = 100 \frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0} = 100 \frac{v_t - v_0}{v_{100} - v_0}$ sont approximatives et se basent sur l'admission que pour les gaz réels $\beta_{0^\circ, t^\circ C} = \beta_{0, 100^\circ C}$, ainsi que $\alpha_{0^\circ, t^\circ C} = \alpha_{0^\circ, 100^\circ C}$ c'est à dire les coefficients $\beta_{0^\circ, t^\circ C}$ et $\alpha_{0, t^\circ C}$ y sont considérés comme quantités indépendantes de la température. pour les mesures effectuées avec le thermomètre à volume constant, ou

$$t_{\alpha} = 100 \; \frac{v_t - v_0}{v_{100} - v_0} \tag{9}$$

dans le cas du thermomètre à pression constante. Il est évident des équations (7), (3), (4), (8) et (9) qu'on peut écrire

$$t_{\beta} = t_{\alpha} = t$$

seulement dans les cas, où l'on a

$$\frac{\beta_{0^\circ, 100^\circ C}}{\beta_{0^\circ, t^\circ C}} = 1 \text{ et } \frac{\alpha_{0^\circ, 100^\circ C}}{\alpha_{0^\circ, t^\circ C}} = 1$$

ce qui généralement n'a pas lieu pour les gaz réels dans les conditions usuelles. Or, les indications pratiques d'un thermomètre à gaz doivent être réduites à l'échelle vraie. En combinant les équations (5), (6), (8) et (9)nous déduisons respectivement

$$t_{\beta} = \frac{p_t - p_0}{p_0 \ \beta_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C}} \quad \text{et} \quad t_{\alpha} = \frac{v_t - v_0}{v_0 \ \alpha_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C}}. \quad (10) \text{ et} \ (11)$$

Par suite

$$t - t_{\beta} = t_{\beta} \left(\frac{\beta_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C}}{\beta_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}} - 1 \right) \text{ et } t - t_{a} = t_{a} \left(\frac{\alpha_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C}}{\alpha_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}} - 1 \right), \ (12) \text{ et } (13)$$

d'où

$$t = t_{\beta} \frac{\beta_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C}}{\beta_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}} = t_{\alpha} \frac{\alpha_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C}}{\alpha_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}} =$$

$$= t_{\beta} + \frac{(\beta_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C} - \beta_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}) \ t_{\beta}}{\beta_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}} = t_{\alpha} + \frac{(\alpha_{0^{\circ}, \ 100^{\circ}C} - \alpha_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}) \ t_{\alpha}}{\alpha_{0^{\circ}, \ t^{\circ}C}} \right| (14)$$

ou les indications thermométriques t_{β} et t_{α} sont définies par les coefficients moyens fondamentaux $\beta_{0^\circ, 100^\circ C}$ et $\alpha_{0^\circ, 100^\circ C}$ à l'aide des relations (10) et (11).

L'équation (14) permet de calculer les tables de réduction des températures pratiques à l'échelle vraie.

P. Chappuis (⁸) et D. Berthelot (¹⁵) ont calculé les tableaux de réduction généralement par rapport à l'échelle du thermomètre à hydrogène. L'évaluation de l'échelle vraie t par D. Berthelot (¹⁵) pour N_2 , O_2 , CO_2 etc. est basée sur l'équation caractéristique de V an der W a als modifiée pour les pressions faibles.

	d'état
	namique
	thermody
	equation
	d'après l
	constant
ar II.	volume
ATAPT	hėlium à
	nėtre à l'
	thermor
	t _g d'un
	ndications
	des i
	$t-t_{g}$
	Réduction

	Caloulà	a d'aneác	1	$-t_{\beta} = \Delta t_{\beta}$	d'après	les donn	ées expé	rimentale	10
201	l'équat	ion (12')	Cath et Kamerlingh	Tableau normal de Leiden	Saha et Srivastava	Int. Crit.	Holbo	rn et Ott	0, 28.1.
2-1	$t - t_o$		Comm Loi-	Keesom et	Text Book	Tables I. 53, 1926.		FUYSIK	
	$=\Delta t_{\beta}$	t ^B °C	den 156a, 1922	tuyn, irav. et Mémoires 1933	p. 17. 1931	1926	23, 77, 1924	38, 1, 1925	38, 359, 1926
1000	0,202	08'666	1	I	0,001*)	T	1	Į	1
700	0,101	06'669	1	1	(*000'0	Ĭ	1	1	1
500	0,052	499,95	I	1	0,000*)	0,060	I	1	1
300	0,0185	299,98	I	1	0,023	0,020	0,018	0,023	
200	0,0065	199,995	ļ	1	0,008	0,006	0,006	0,008	-
100	0	100	I	0	0	0	0	0	I
50	- 0,001,	50,00	I	-0,001	- 0,001	- 0,001	- 0,001	I	I
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- 50	0,003 5	- 50,00 ;	0,001	0,002	0,003	0,002	0,004	0,003	0,004
- 100	0,010	- 100,01	0,003	0,005	0,008	0,005	0,010	0,008	0,009
- 150	0,018	- 150,02	0,008	0,011	0,014	0,010	0,018	0,014	0,018
	0,021	-200,02	0,020	0,022	0,020	0,020	1	1	0,028
- 250	0,024	- 250,02 5	0,037	0,040	0,037	0,040	1	1	0,043
- 270	0,010 5	- 270,01	-	0,050	1	1	1	1	1
- 272	0,12	-272,12	1	1	1	I	ł		1
- 272.5	0,05	- 272,55	1	1	1	Į	1	I	Į
*) Les vale	ours annotées	par *) sont c	alculées d'apré	ès l'équation	de D. Berth	elot; **) d	'après Call	endar (³²).	

254

Nous avons calculé les tableaux de réduction (Tableau I et II) pour les indications des thermomètres à hélium (à volume constant ainsi que pour celles à pression constante) à laide des formules suivantes.

$$\Delta t_{\beta} = -t_{\beta} \frac{\Psi N_{\beta} + 0.245}{\Psi N_{\beta} + 19500}, \quad N_{\beta} = \frac{0.364}{t} + \left(\frac{1}{\Psi_{0}} - \frac{10}{t}\right) e^{\eta} - \frac{1}{\Psi_{0}} \quad (12')$$

 \mathbf{et}

$$\Delta t_{\alpha} = -t_{\alpha} \frac{N_{\alpha} + 0.258}{N_{\alpha} + 19500}, \quad N_{\alpha} = \frac{100}{t} - 1 - \left(\frac{10 \Psi_0}{t} - 1\right) e^{\eta}. \quad (13')$$

Ces formules sont déduites des équations (12) et (13) en les combinant avec l'équation thermodynamique d'état

$$vp = R\Psi + pf(t,p), \qquad (*)$$

$$f(t,p) = a(10 \Psi_0 - t)(1 - e^{\eta}), \quad \eta = b B_t B_p B_k$$

où pour l'hélium la "fonction de température",

$$B_t = \Psi - 32 + \frac{1500}{\Psi - 0.17}$$
,

la "fonction de pression",

$$B_p = rac{p^x - p_q^x}{p_k^x} e^{-rac{p_\pi}{p}}, \quad p_\pi = x^4 p_q,$$

la "fonction critique",

$$B_{k} = 1 + y \frac{p^{x} - p_{q}^{x}}{p_{k}^{x}} - \frac{1}{3,6} \left[\left(\frac{p_{k}}{p} - 1 \right)^{2} + \left(\frac{\Psi_{k}}{\Psi} - 1 \right)^{2} \right] \frac{p_{\pi}}{p_{q}},$$
$$p_{q}^{x} = 5,42 \Psi e^{-0,0839} \Psi, \qquad y = \frac{\Psi}{\Psi_{k}} e^{-\frac{\Psi}{\Psi_{k}}};$$

les constantes sont (pour l'hélium)

$$a = 0,000001085, \ b = -0,0230, \ x = \frac{1}{4}$$

et les valeurs critiques de température absolue Ψ_k et de pression p_k sont respectivement

$$\Psi_k = 5,32^{\circ}K$$
 , $p_k = 2,34 \cdot 10^4 \text{ kg}/_{\text{m}^2}$.

1 ot Keesom e iingh Tuyn (Tai es norm, de Eei-Leiden)Tra 56a. et Mémoire 1933	Canth Ramerli On ne Comm. L den 156		5 d'après tion (13')
Keesom e Tuyn (Tai norm. de Leiden)Tra 1933	ot sengh sei-	Cath ot	tion (13') Cath ot
norm. de Leid n)Tra et Mémoire 1933	8 	Inguirennen [Kamerlingh
1933	. 18 (Comm. Lei- I	Comm. Lei- I
		den 1008.	1922 den 1908.
L		1	- 26'666
1		1	- 86'689
1		1	499,98 ₆
t		-	299,99 s
I		1	
I		[100
i		1	50,00
I		1	- 0
Tenne		1	- 50,00 h
ł		1	- 100,01
1			- 150,02 h
1		1	- 200,06
1		1	- 250,25 -
1		1	268,99
		i	- 270,13

Tableau II.

256

WITOLD JACYNA

On voit des tableaux I et II que dans le région $t > -100^{\circ}$ C environ les réductions Δt_{α} sont moins grandes que Δt_{β} , tandis que pour $t < -100^{\circ}$ C l'analogie avec les autres gaz (air, oxygène, nitrogène, bioxide de carbone etc.) est restituée. Ce fait entièrement lié avec les proprietés de la courbe de Boyle, de la courbe d'inversion de l'effet de J o u le-Th o m s o n et de la courbe de base est expliqué dans la nouvelle théorie de l'équation d'état.

3. Les propriétés fondamentales de l'échelle thermodynamique.

On dit souvent que l'échelle thermodynamique peut être réalisée comme une échelle d'un thermomètre pratique. Mais cette façon de parler n'est pas exacte.

On peut expliquer les difficultés principales qui empêchent la réalisation *empirique* de l'échelle thermodynamique de la manière suivante.

Soient Ψ_0 et Ψ_{100} les températures absolues, d'abord inconnues, de quelques états qui sont représentés par des repères quelconques, éventuellement, par le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau respectivement, Q_0 et Q_{100} des valeurs numériques des *dépenses* ou des *flux* de chaleur (³⁶) accomplies dans les procès *isothermiques* réversibles $\Psi_0 =$ const. et $\Psi_{100} =$ const. passant entre deux adiabates déterminées et reversibles, fixées pour tout le procédé et, enfin Ψ et Q les valeurs relatives à une température t quelconque. Alors en vertu du théorème de Carnot on a

$$\frac{\Psi_{100}}{\Psi_0} = \frac{Q_{100}}{Q_0}$$
 et $\frac{\Psi_0}{\Psi} = \frac{Q_0}{Q}$ (15) et (16)

d'où

$$\frac{\Psi_{100} - \Psi_0}{\Psi_0} \cdot \frac{\Psi_0}{\Psi} = \frac{Q_{100} - Q_0}{Q_0} \cdot \frac{Q_0}{Q}$$

ou finalement

$$\Psi = (\Psi_{100} - \Psi_0) \frac{Q}{Q_{100} - Q_0}$$
 (17)

Le théorème de S. Carnot exige que Ψ ne dépend pas des propriétés du corps thermométrique et peut être considéré comme une fonction de la température t.

Dans cette formule théorique les flux de chaleur Q_{100} , Q_0 et Q grâce à la condition de réversibilité, ne sont pas des valeurs pratiquement mesurables par une expérience immédiate, de même que la différence

$$\Psi_{100} = \Psi_0$$

qui est d'abord incomplètement connue.

257

Cependant les formules précédentes ont une valeur fondamentale et non seulement théorique: on peut reconnaître des équations (15), (16) etc. qu'il est *impossible de désigner arbitrairement par 0[°] un point* Ψ_x de l'échelle thermodynamique ¹), car on doit admettre à l'instant $Q_x = 0$ ce que n'est possible que pour le zéro absolu²).

II. Les méthodes d'évaluation de la température absolue.

L'échelle thermodynamique ne peut pas être réalisée comme telle sous la forme d'une échelle empirique; mais on peut l'évaluer aujourd'hui avec une exactitude suffisante en se basant sur les données expérimentales qu'on a sur l'hélium.

Voilà pourquoi les méthodes d'évaluation de l'échelle thermodynamique ont reçu récemment une grande importance au point de vue pratique.

4. Quelle que soit la manière de calculer l'échelle thermodynamique la notion de "gaz parfait", ou, pour s'exprimer plus exactement, le "système de Carnot-Clapeyron" comme état limite p = 0 des gaz réels très raréfiés devient indispensable (¹⁶), (³⁸). Egalement la méthode d'effet thermique par détente à travers une paroi poreuse de Joule-Thomson (³⁵)

$$\mu_J = \frac{A}{C_p} \left\{ \Psi \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \frac{d t}{d \Psi} - v \right\}$$
(18)

est applicable après l'élimination, en vertu des conditions aux limites, des termes $\frac{d t}{d \Psi}$ ainsi que $\frac{d^2 t}{d \Psi^2}$ des relations thermodynamiques ¹). Mais cette

¹) Cette condition n'est pas remplie dans le texte concernant l'adoption d'une échelle internationale de température (C. R. de la 7-ème Confér. Générale 1927, p. 94 § 1, IV; voir aussi C. R. de la 8-ème Confér. Génér. 1933, p. 73 et remarques de Laboratoire Cryogène de Leiden, ibid. p. 100). En effet, nous avons dans le texte adopté la définition qui légalise l'échelle internationale comme une échelle *relative*. Or, le problème de la légalisation ainsi que celui de l'unification de l'échelle thermodynamique comme telle n'a pas été résolu malgré les projets annoncés dans les programmes provisoires des deux Conférences Générales des Poids et Mesures (voir C. R., p. 6, 1927; ibid, p. 73, 1933).

²) Voir p. ex. W. Jacyna, Phys. ZS., 28, 908, 1927; aussi ZS. f. Phys., 41, 211, 1927 et 48, 735, 1928, etc.

¹) Voir tr exemple W. Jacyna, ZS. f. Phys. 51, 292, 1928; aussi Acta Phys. Pol., 2, 419, 1934, etc.

méthode qui présente une grande importance historique dans le developpement de la thermodynamique, peut être remplacée aujourd'hui par la méthode pratiquement plus exacte fondée sur l'équation d'état des corps réels ¹).

D. Berthelot a parfaitement reconnu les avantages de cette méthode²), mais il avait opéré avec l'équation de van der Waals réduite ainsi qu'avec la loi des états correspondants qui manquent de rigueur³).

²) Nous citerons ici les idées remarquables de Berthelot empruntées à son travail: Sur les thermomètres à gaz et sur la réduction de leurs indications à l'échelle absolue de températures. (Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et Mesures, 13, 1—113, 1907). "La question de l'échelle thermodynamique est en effet étroitement liée à celle de l'équation caractéristique des fluides, et l'un des premiers résultats que Joule et Thomson tirèrent de leurs expériences fut l'établissement de l'équation approchée de l'élasticité des gaz.

"Pour arriver à une comparaison numérique entre l'échelle absolue et l'échelle des thermométres à gaz, on peut donc s'appuyer soit sur les effets thermiques de la détente, comme l'ont fait les physiciens anglais, soit sur l'équation caractéristique.

"Le premier était le plus sûre vers 1860; le dernier paraît préférable aujourd'hui". (pp. 5-6).

³) Dans les temps modernes on a publié de nouveaux résultats expérimentaux et théoriques. Mais déjà Berthelot, lui même, pendant les derniers mois de sa vie a reconnu quelques changements qui étaient nécesaires à son système. Dans une note, adressée à H. Kamerlingh Onnes, il écrit: "…il me paraissait y avoir de légers écarts systématiques indiquant, comme d'habitude, que la loi des états correspondants manque de rigueur. Cette impression a été confirmée par la lecture des mémoires où Kamerlingh Onnes et ses collaborateurs ont mesuré dans un d(pv)"

intervalle de température étendu, et en de nombreux points $\frac{d(p v)}{dp}$ "..., il faut intro-

duire les valeurs A et B données par l'expérience à la place de celles déduites des constantes critiques. Il y aurait donc lieu pour les gaz nitrogène, hydrogène, oxygène, et sans doute aussi hélium et argon, de calculer à nouveau les écarts entre l'échelle thermodynamique et l'échelle à pression constante ou à volume constant". ... "Le mode de calcul serait le même que celui de mon mémoire de 1903; ... mais les valeurs numériques seront sensiblement modifiées".

La citation ci-dessus est empruntée à une oeuvre fondamentale de MM. W. H. Keesom et W. Tuyn: L'échelle des thermomètres à gaz que, à notre demande, le Bureau international des Poids Mesures a bien voulu nous expédier avec le consentement aimable des auteurs, en épreuves finales.

¹) Cependant les calculs effectués de temps en temps à l'aide de la méthode de Joule-Thomson avec les nouvelles données expérimentales sont nécessaires, (Voir par exemple J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. 60, 537, 1925 (Boston), ibid. 64, 287, 1930; aussi F. G. Keyes, ibid. 66, 349, 1931, ainsi que W. Jacyna, ZS. f. Phys. 97, 107, 1935).

5. La théorie thermodynamique (17), (19) nous donne l'équation caractéristique (18).

$$vp = \frac{\rho'v}{\rho_v} \left(v_0 \, p_0 \right)_{p=0} \, \beta_{p=0} \, \Psi \, \frac{dt}{d\Psi} - \frac{v}{A} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t, \tag{19}$$

où

$$\frac{\rho'_{v}}{\rho_{v}} = \frac{\left(1 + \lambda'_{v}\right)\left(1 + x'_{v}\right)}{\left(1 + \lambda\right)\left(1 + x_{v}\right)}$$

$$1 + \lambda'_{v} = \frac{(v_{0} p_{0})_{v}}{(v_{0} p_{0})_{760}}, \qquad 1 + \lambda = \frac{(v_{0} p_{0})_{p=0}}{(v_{0} p_{0})_{760}}$$

et

$$1 + x'_{v} = \frac{\beta}{\beta_{0} \circ c, \tau_{60}}, \quad 1 + x_{v} = \frac{\beta_{p} = 0}{\beta_{0} \circ c, \tau_{60}}$$

sont les coefficients de l'écart des lois de Boyle-Mariotte et Gay-Lussac-Charles respectivement,

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$$

est le coefficient (vrai) de pression sous volume constant (coefficient de Charles), Ψ et t les températures absolue et empirique (vraies) respectivement et enfin U l'énergie interne du corps.

Nous admettons que pour les pressions suffisamment faibles $p \to 0$ (et par conséquent dans l'état gazeux $v \to \infty$ et $\gamma = \frac{1}{v} \to 0$) les gaz réels remplissent avec une approximation suffisante les conditions limites

$$\left\{ \begin{pmatrix} \frac{\partial C_{v}}{\partial v} \\ \\ \end{pmatrix}_{t} \right\}_{p=0} = 0 \quad \text{ainsi que} \quad \left\{ \begin{pmatrix} \frac{\partial \beta}{\partial t} \\ \\ \end{pmatrix}_{v} \right\}_{p=0} = 0 \quad (20) \text{ et } (21)$$

où C_v est le flux spécifique de chaleur sous volume constant.

6. De la relation thermodynamique générale

$$\left(\frac{\partial C_{v}}{\partial v}\right)_{t} = A \Psi p_{0} \left\{ \left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_{v} \frac{dt}{d\Psi} + \beta \frac{d^{2}t}{d\Psi^{2}} \frac{d\Psi}{dt} \right\}$$
(22)

en la combinant avec les équations (20) et (21) vient

$$\frac{d^2 t}{d \Psi^2} = 0$$

d'où, en introduisant deux constantes b_0 et b

$$\Psi = b_0 t + b \tag{23}$$

car $\beta \frac{d\Psi}{dt} \neq 0$.

Soient Ψ_0 , Ψ_{100} les températures absolues at t_0 , t_{100} les températures empiriques (vraies) des repères correspondants. On a alors de l'équation (23)

$$b_0 = \frac{\Psi_{100} - \Psi_0}{t_{100} - t_0} \,. \tag{24}$$

A cause de la linéairité de la fonction $\Psi = \Psi(t)$ que nous avons demontré ci-dessus, on peut faire le choix de la valeur de Ψ de telle manière que p. ex. pour $t_{100} - t_0 = 100$ on ait toujours

$$b_0 = \frac{\Psi_{100} - \Psi_0}{t_{100} - t_0} = 1 = \frac{d \Psi}{d t}$$
(25)

d'où

 $\Psi = t + b$ et $\Psi_{100} - \Psi_0 = 100.$ (26)

7. Dans les conditions limites p = 0 pour la température $t_0 = 0^\circ C$

$$v p = (v_0 p_0)_{p=0}$$
 et $\frac{p'v}{pv} = 1$. (27) et (28)

Enfin, en vertu de la théorie des gaz réels, dans le cas considéré à condition limite (20), nous devons avoir aussi (¹⁹)

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0} = 0.$$
⁽²⁹⁾

Alors des équations (22), (23), (26), (27), (28) et (29) nous déduisons

$$1 = \beta_{p=0} \Psi_0 \quad \text{ou} \quad \Psi_0 = \frac{1}{\beta_{p=0}}$$
 (30)

pour une température, quelconque t (ou respectivement Ψ), en désignant par

$$R = (v_0 \ p_0)_{p=0} \ \beta_{p=0} \tag{31}$$

la constante caractéristique des gaz (parfaits), nous obtiendrons dans l'état de raréfaction limite p = 0 l'équation de Carnot-Clapeyron comme l'équation du "système Clapeyron"

$$v p = R \Psi. \tag{32}$$

Alors

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t = -A \Psi \left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p = -A \Psi v_0 \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_p = 0$$
(33)

où

$$a = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \tag{34}$$

est le coefficient (vrai) de dilatation sous pression constante.

Des équations (34), (32) et (33) il est évident que

$$\alpha_{p=0} = \beta_{p=0}$$
 et par conséquent $\Psi_0 = \frac{1}{\beta_p = 0} = \frac{1}{\alpha_p = 0}$ (35)

ainsi que

$$R = (v_0 p_0)_{n=0} \alpha_{p=0}$$

et, si nous admettons $t_0 = 0^{\circ} C$,

$$b = \frac{1}{\beta_{p=0}} = \frac{1}{\alpha_{p=0}}$$
(36')

8. L'équation (35) présente une base théorique pour les méthodes usuelles (²⁰) de fixer dans l'échelle thermodynamique le point correspondant au repère choisi.

Les résultats des méthodes qui se laissent définir comme les méthodes d'extrapolation des coefficients β ou α sont douteux, ce qu'on peut voir des Fig. 2 et 3.


Une autre methode (²¹) d'extrapolation basée aussi sur l'équation d'état est nommée la méthode des "coefficients viriels". On écrit dans ce cas l'équation d'état en formes "virielles" (²²)

$$v p = A + \frac{B}{v} \tag{37}$$

$$v p = A_1 + B_1 p,$$
 (38)

ou

où on a, en considérant les termes du premier ordre,

$$A_1 = A = R \Psi$$
 et $B_1 = \frac{B}{R \Psi}$. (39) et (40)

La température absolue du repère choisi est definie alors par les équations (²³)

$$\frac{1}{\Psi_0} = \beta_{t_0, t_1} - \frac{1 + (t_1 - t_0) \frac{1}{\Psi_0}}{t_1 - t_0} \left(B_{t_1} - B_{t_0} \right) p_0 \tag{41}$$

ou

$$\frac{1}{\Psi_0} = \alpha_{t_0, t_1} - \frac{B_{t_1} - \left[1 + (t_1 - t_0) \frac{1}{\Psi_0}\right] B_{t_0}}{t_1 - t_0} p.$$
(42)

Le dernier mode de calcul est plus exact que le précédent (Fig. 2 et 3), mais il exige *deux extrapolations*, effectuées avec *deux repères* choisis dans des circonstances différentes.

9. On peut d'ailleurs, pour évaluer Ψ , faire la construction du système de Carnot-Clapeyron en évitant l'extrapolation des coefficients β et α et en calculant leurs valeurs limites

$$\beta_{p=0} = \alpha_{p=0} = \frac{1}{\Psi_0}$$

d'après la valeur Ψ_0 , en faisant seulement l'extrapolation du travail volumétrique vp jusqu'à p = 0 pour un repère seulement (²⁴). Nous nous bornerons ici à un court exposé de cette méthode en appliquant l'équation d'état (*) qui est plus exacte que l'équation précédente (¹⁶), (³⁴).

En effet, pour plusieurs gaz le travail volumétrique diminue dans l'intervalle de p = 1 atm. à p = 0 de même que la pression p, tandis que le coefficient α augmente. Par conséquent, dans l'intervalle mentionné la "constante caractéristique" (specifique) de ces gaz

$$R_{\alpha} = (v_0 p_0)_p \cdot \alpha_{0^{\circ}C, p} \tag{43}$$

pour une température constante $t = 0^{\circ} C$ présente une variation plus lente que celle qu'on trouve pour le travail volumétrique $v_{\circ}p_{\circ}$ et le coefficient α séparément. C'est surtout pour l'hélium qu'on peut admettre avec une grande exactitude

$$R_{\alpha} = (v_0 p_0)_{760} \alpha_{0^{\circ}C,760} = R.$$
(44)

D'après l'équation thermodynamique d'état l'écart du travail volumétrique vp de la valeur idéale $R\Psi$, pour l'hélium, au cinquième chiffre près, est exprimé par la formule (*)

$$v p - R \Psi = a p (10 \Psi_0 - t) (1 - e^{\eta}).$$
 (45)

Dans la région considerée on à pour l'hélium

$$1 - e^{\eta_0} = 0,964$$
.

L'expérience donne pour l'hélium les valeurs des constantes a, $\alpha_{0^{\circ}C,760}$ et R_{α} respectivement:

$$a = 0.000001085$$
, $\alpha_{0^{\circ}C, 760} = 0.0036582$ ⁽²⁶⁾ et $R_a = 211.82$ ⁽²⁷⁾

ensuite l'équation (45) pour le point de fusion de l'eau en échelle thermodynamique donne la valeur

$$\Psi_{0} = \frac{(v_{0} p_{0})_{760}}{R + 10 a p_{0} (1 - e^{\tau_{0}})} = \frac{57904}{211,82 + 10.0,0_{5} 1085.10333.0,964} = 273.22 \,^{\circ}K.$$

Cette valeur que nous avons calculée de l'équation thermodynamique (²⁸) qui embrasse presque exactement la région l'états de 800° K jusqu'à 0,7° K et de 100 atm jusqu'à 0 est un peu (environ 0,005° K) plus grande que la valeur provisoire $\Psi_0 = 273, 215^\circ$ K obtenue auparavant à l'aide de l'équation simplifiée (²⁰), (³⁴) embrassant la région moyenne des température et la même région de pression. Or, la valeur nouvelle coïncide exactement avec celle que nous avons adoptés en 1934 dans nos recherches sur les propriétés des gaz réels en vertu de l'équation thermodynamique d'état (¹⁷).

Comme conclusion de ce travail, remarquons que le coefficient de G a y - Lussac $\alpha_{0^*,760}$ (vrai), que nous avons employé précédemment, avait été calculé avec les données systématiques obtenues pour l'hélium en 1926 par Holborn et Otto (²⁶). Dès le commencement de l'application de lhélium en thermométrie par K. Olszewski (³⁰) en 1896 les expériences mentionnées de Holborn et Otto sur le coefficient α_{He} de — 150° C jusqu'à 0° C sont presque uniques. Quels que soient enfin les résultats définitifs des calculs qui doivent être effectuées avec les données expérimentales systématiques nouvelles sur le coefficient de Joule-Thomson, de Gay-Lussac etc. pour les gaz réels (³¹), (³⁵) on peut déjà prévoir que l'hélium comme un corps thermométrique présente des avantages exceptionnels en comparaison avec tous les autres gaz.

BIBLIOGRAPHIE ET REMARQUES SUPPLEMENTAIRES.

⁽¹⁾ Voir, par exemple, E. Renou, Histoire du Thermomètre, Versailles, 1876; Ernst Mach, Die Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1900 (J. A. Barth, 2-ème édition); aussi Kristine Meyer, Entwicklung des Temperaturbegriffs, Die Wissenschaft 48, 1913 éd. Vieweg, Braunschweig.

(²) Sadi Nicolas Léonard Carnot, Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance, 1824, Paris, Bachellier. L'édition originale de ce mémoire représente une rareté bibliographique; il fut reproduit en 1878 par Gauthier Villars et il est traduit aujourd'hui presque en toutes les langues.

(³) Paul Emile Clapeyron, Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, Journal de l'Ecole Royale Polytechnique 14, 153, 1834; voir aussi la traduction allemande Pogg. Ann. 59, 446 et 566, 1834.

(*) Henri Victor Regnault, Recherches sur la dilatation des fluides élastiques, Mém. d. l'Acad. d. Sc. d. Paris, 21, 110, 1847; Relation des expériences, I, 1847, II, 1862.

(5) William Thomson (Lord Kelvin), On the dynamical theory of heat, Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh 16, 541, 1849 et 20, 261, 1851 etc.

(⁶) J. Pernet, Sur les moyens d'éliminer dans l'évaluation des températures l'influence de la variation des points fixes des thermomètres à mercure, Travaux et Mémoires du Bureau int. des Poids et Mes., *l*, 1881.

(7) Charles Edouard Guillaume, Études thermométriques, Trav.
 et Mém. d. Bur. int. d. Poids et Mes. 5. 1886 etc.

(⁸) Pierre Chappuis, Études sur le thermomètre à gaz, et comparaison des thermomètres à mercure avec le thermomètre à gaz, Trav. et Mém. d. Bur. int. d. Poids et Mes., 7, 1888. Voir aussi: Nouvelles études sur les thermomètres à gaz, ibid, 13, 1907 etc.

(*) Rudolf Emmanuel Clausius, Über die bewegenden Kräfte der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für Wärmelehre selbst ableiten lassen, Pogg. Ann. 19, 368 et 500, 1850.

(10) E. Jochmann, Beiträge über die Theorie der Gase, Schlömilchsche ZS. für Mat. und Phys. 5, 24 et 96, 1860.

(¹¹) B. Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig, 1901-1908, 2, 13, 1903; voir aussi Metronom Betr. d. Norm. Eich.-Komm. 3, 64, 1881 etc.

(¹²) William J. M. Rankine, Trans. Roy. Soc. of. Edinburgh, 20, 561, 1853, etc.

(13) J. Rose Innes, Phil. Mag. 45, 227, 1878; 50, 251 et 2, 130, 1901.

(14) Procès verbaux des séances du Com. int. d. Poids et Mesures, 1887.

(¹⁵) Daniel Berthelot, Sur les thermomètres à gaz et sur la réduction de leurs indications à l'echelle absolue de températures, Trav. et Mém. d. Bur. int. d. Poids et Mes. 13, 1907.

(16) Cette circonstance est déjà signalée par différents auteurs. Voir aussi Witold Jacyna, Acta Phys. Pol. 2, 419, 1934 etc. (17) Rudolph Plank, Phys. ZS., 11, 633, 1910, aussi Max Jakob,
 ZS. vd. Ver. d. Ing. 56, 1981, 1981, 1912; voir aussi W. Jacyna, S. Derewjankin,
 A. Obnorsky et T. Parfentjew, ZS. f. Phys. 89, 370, 1934, ibid., 90, 331, 1934;
 91, 353, 1934; 93, 348, 1935, 94, 224, 1935, 97, 774, 1935; voir aussi Witold Jacyna, C. R. l'Acad. Pol. d. Sc., Janvier 1935, No. 1 etc.

(18) W. Jacyna, Acta Phys. Pol. l. c., ibid. 3, 15, 1934, aussi ZS. f. Phys. 93, 348, 1935 et spécialement Bull. d. l'Acad. Pol. d. Sc. Sér. A. 4 et 14, 1935.

(19) W. Jacyna, The Theorem on the Preliminary Selection of the Arbitrary Functions in the Thermodynamical Equation of State, Bull. de l'Acad. Pol. d. Sc., (Sér. A), 375, 1934 etc.

(20) Voir, par exemple, F. Henning et W. Heuse, ZS. f. Phys. 5, 285, 1921 etc.

(²¹) Une très courte exposition des "méthodes de coefficients viriels" est donnée par Léon Schames, ZS. f. Phys. 57, 804, 1929.

 $\binom{22}{2}$ Ce nom donné par H. Kamerlingh Onnes aux termes $\frac{B_i}{v^n}$ ou resp. $B_i p^n$ dans l'équation d'état est entièrement lié avec la conception connue du viriel de Clausius. (Voir par exemple, Die Mechanische Warmetheorie, Braunschweig, 1887 etc.).

(²³) Voir, par exemple, L. Schames (l. c., 21). Les équations (26) et (27) sont identiques avec celles de M. L. Schames si l'on admet que $\alpha_A = \frac{1}{u_r}$.

(25) W. Jacyna, ZS. f. Phys. 95, 246, 252, 253, 409, 692, 1935.

(²⁶) Pour l'évaluation du coefficient vrai $\alpha_{0C^{0}, 760}$ dans les conditions normales 0° et 760 mm Hg les valeurs moyennes de $\alpha_{t_{uv}, t_{v}}$ mesurées p. ex. entre $t_{0} = 0^{\circ} C$ et $t_{1} = 100^{\circ} C$ sont nécessaires. Ce sont les expériences de L. Holborn et Otto (ZS. f. Phys. 23, 77 et 320, 1924) qui donnent les valeurs

 $\alpha_{0^{\circ}C_{-}+150^{\circ}} = 0,0036580, \quad \alpha_{0^{\circ}C_{-}-100^{\circ}} = 0,0036578, \quad \alpha_{0^{\circ}C_{-}-50^{\circ}} = 0,0036576.$

les expériences de W. Heuse et J. Otto (Ann. d. Phys. 2, 1912, 1929 etc.) donnent

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t = -0,0000028 \left({}^{\circ}C^{-1} / {}^{1}_{1 \text{m Hg}} \right)$$

et nous déduisons de là (Acta Phys. Pol. 3, 15, 1934)

 $\alpha_{0^{\circ}C, 760} = 0,0036582 (\circ C^{-1})$

résultat qui est confirmé par les recherches et les calculs récents (voir W. Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung I, II, III, IV, V, VI, VII et VIII, ZS. f. Phys., 91, 349; 92, 204 et 661, 1934, ibid. 93; 338; 95, 246, 252, 253, 409, 692; 96, 119; 97, 107, 1935 etc.; ainsi W. Jacyna, S. Derewjankin, A Obnorsky et T. Parfentjew, Bull. d. l'Acad. Pol. Sér. A., 379, 1934 etc.).

(27) Cette valeur est calculée sur le fondement de la définition primitive

$$R_{\alpha} = (v_0 p_0)_{760} \alpha_{0^{\circ}C_{*}, 760}$$

en se basant sur les expériences de G. P. Baxter (Proc. Nat. Acad. Sc. 11, 231, 1925 et 12, 20, 1926).

(28) W. Jacyna, ZS. f. Phys. 95, 252; 97, 107, 1935 etc.

(29) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky et T. Parfentjew, Bull. d. l'Acad. Pol. d. Sc. (Sér. A), 379, 1934, Acta Phys. Pol. (l. c.) etc. Voir aussi la remarque (26) fin.

(⁸⁰) K. Olszewski, Heliumthermometer, Ann. d. Phys. 59, 184, 1896, ainsi que 31, 68, 1887.

(³¹) Les recherches systématiques sur l'effet de Joule-Thomson des gaz réels, et surtout sur l'hélium, ont été effectuées récemment par J. R. Roebuck et H. Osterberg (Phys. Rev. 43, 60, 1933; 45, 332, 1934; 48, 450, 1935. Voir aussi W. Jacyna, ZS. f. Phys. 97, 107, 1935.

(³²) H. L. Callendar, On the thermodynamical correction of the Gas-Thermometer, Proc. of the Phys. Soc. (London) 43, 48, 1903; voir aussi Phil. Mag. January 1903.

(⁸³) W. H. Keesom et W. Tuyn, L'échelle des thermomètres à gaz, Trav. et Mém. du Bureau int. des Poids. et Mes. (Épreuve, 29 oct. 1934).

(³⁴) S. Derewjankin, A. Obnorsky et T. Parfentjew, Acta Phys. Pol. 4, 37, 1935.

(35) W. Jacyna, ZS. f. Phys., 98, 775; 99, 159, 1936, etc.

(36) L. Malis et W. Jacyna, Bull. de l'Acad. Pol. (Sér. A), 507, 1935.

Leningrad, juin 1935.

Manuscrit reçu le 2 novembre 1935.

I. Postępska.

Harmonischer Oszillator nach der Dirac schen Wellengleichung.

Oscylator harmoniczny według równania Diraca.

Streszczenie.

Na podstawie równania Diraca zbadano widmo wartości właściwych linjowego oscylatora harmonicznego. Korzystano przytem z asymptotycznych rozwiązań równania Diraca, znalezionych już poprzednio dla ogólnego problemu jednowymiarowego przez Szczeniowskiego przybliżoną metodą Kramersa-Wentzla-Brillouina. Widmo wartości właściwych jest ciągłe, można w niem jednak wyróżnić pewne wartości, odpowiadające nieciągłym wartościom właściwym w zagadnieniu nierelatywistycznem. W tym celu szukamy takich wartości na energję, by dla $x \rightarrow +\infty$ i $x \rightarrow -\infty$ funkcja falowa miała charakter pojedynczej fali, wybiegającej nazewnątrz. Uzyskujemy wówczas w pierwszem przybliżeniu warunek kwantowy, taki, jak w "klasycznej" teorji kwantowej. W obszarze, w którym energja kinetyczna elektronu drgającego jest dodatnia, powstaje wówczas układ stojacych fal materji. Wartości wyróżnione energji wyliczono na drodze graficznej. Ponieważ fale materji w rozpatrywanym tu wypadku przenikają przez próg potencjalny, ograniczający obszar dodatniej energji kinetycznej, uzyskujemy stopniowy zanik amplitudy funkcji falowej, oraz rozmycie wartości energji. Opierając się na wzorze Lauego, obliczono z przepuszczalności barjery potencjału spółczynnik zaniku amplitud fal materji, co pozwala oszacować stopień rozmycia wartości wyróżnionych energji.

Instytut Fizyki Teoretycznej U. J. K. Lwów.

Rękopis otrzymany dn. 2 listopada 1935.

Nach der Diracschen Theorie wurde das Problem eines harmonischen Oszillators schon im Jahre 1930 von Nikolsky¹) untersucht. Er zeigte, dass das Eigenwertspektrum des Oszillators zwar ein Streckenspektrum ist, dass man aber darin gewisse ausgezeichnete Energiewerte definieren kann, die dem gewöhnlichen diskreten Energiespektrum des unrelativistichen Oszillators entsprechen. Er hat aber diese Energiewerte nicht näher betrachtet und hat nicht gezeigt, wie das relativistische Streckenspektrum bei kleinen Oszillationsfrequenzen in das diskrete unrelativistische Energiespektrum übergeht.

Die Diracsche Wellengleichung hat in Falle eines Linearoszillators eine ähnliche Gestalt, wie diejenige eines Elektrons im elektrostatischen Felde:

$$\left[\frac{E - V(x)}{c} + \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} + \alpha_2 mc\right] \psi(x) = 0, \qquad (1)$$

wobei die an Stelle der elektrostatischen Energie eines Elektrons auftretende Potentialenergie des Oszillators nimmt den Wert

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$$
 (2)

an.

Diese Gleichung führt nach Einsetzen entsprechender zweireihiger Matrizen für α_1 und α_2 und nach Umformung zu zwei simultanen Gleichungen:

$$\frac{h^{2}}{4\pi^{2}}\frac{d^{2}\psi_{1,2}}{dx^{2}} + \left\{ \left[E - V(x) \right]^{2} - m^{2}c^{2} \pm \frac{h}{2\pi i c} \frac{d V(x)}{dx} \right\} \psi_{1,2} = 0, \quad (3)$$

¹) K. Nikolsky. Zs. f. Phys. 62, 677, 1930.

welche dann mittels der Kramers-Brillouin-Wentzelschen Methode gelöst werden, wobei die gesuchten Funktionen in der Form

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}S} = e^{\frac{2\pi i}{h}\left[S_{a} + \frac{h}{2\pi i}S_{a} + \left(\frac{h^{a}}{2\pi i}\right)^{2}S_{a} + \dots\right]}$$
(4)

eingesetzt werden. Die von Szczeniowski angewandte Annäherungsmethode bleibt nur unter der Bedingung gültig, dass $\frac{h}{2\pi c} \frac{dV(x)}{dx}$ klein im Verhältnis zu m^2c^2 ist, oder, anders ausgedrückt, dass

$$\frac{h}{2\pi mc} \frac{d V(x)}{dx} \ll mc^2, \tag{5}$$

ist, d. h. dass die Energiezunahme auf einer Strecke von der Länge der Comptonwelle klein gegenüber der Ruhenergie ist.

Wenn wir uns mit gegebener Annäherung auf die zwei ersten Glieder der Entwicklung (4) beschränken, so erhälten wir asymptotische Lösungen, die für den allgemeinen eindimensionalen Fall in der zitierten Arbeit von Szczeniowski¹) zu finden sind. Diese Lösungen sind in den Intervallen definiert, deren Grenzen durch

$$\chi = 1, \quad \chi = 0, \quad \chi = -1.$$

gegeben sind, wobei

$$\chi = \frac{E - V(x)}{mc^2}$$

(6)

ist (Fig. 1).

Es tritt das bekannte Stokessche Phänomen auf, das sich auf die analytischen Funktionen bezieht; dieselbe analytische Funktion ist in verschiedenen Intervallen durch verschiedene asymptotische Reihen dargestellt. Deshalb müssen dann die gefundenen, in den einzelnen Gebieten gültigen Funktionen so miteinander verbunden werden, dass sie einer und derselben exakten Lösung der Gl. (1) entsprechen. Szczeniowski erreichte dies mit Hilfe der entarteten hypergeometrischen

²⁾ S. Szczeniowski. Acta Physica Polonica. I. 363, 1932.

Funktionen, indem er die von Kramers für Schrödingers Gleichungen angewandte Methode zum Vorbild nahm.

Das "klassische" Oszillationsgebiet entspricht der Bedingung $\chi > 1$. Im allgemeinen Falle hat aber auch in Gebieten $\chi < -1$ die Wellenfunktion eine merkliche Amplitude und entspricht der Superposition von Wellen, die in + und -x-Richtung fortschreiten, Einen physikalischen Sinn haben nun nur solche Lösungen, bei welchen wenigstens anfänglich nur im Gebiete $\chi > 1$ die Materiewellen eine merkliche Amplitude haben. Solche Lösungen sind aber nicht stationär, da die Wellen beständig durch die Potentialschwelle nach aussen hindurchziehen. Dies hat zur Folge, dass wir in den beiden Gebieten $\chi < -1$ nach aussen fortschreitende Wellen haben müssen. Man muss somit fordern ¹):

$$\psi_{1} = \frac{(\chi + \sqrt{\chi^{2} - 1})^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{\chi^{2} - 1}} \exp\left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_{1}}^{x} \sqrt{\chi^{2} - 1} dx\right),$$

für $\chi < -1$, x > 0;

$$\phi_{2} = - \frac{\left(\chi + \sqrt{\chi^{2} - 1}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt[4]{\chi^{2} - 1}} \exp \left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_{1}}^{x} \sqrt{\chi^{2} - 1} dx\right),$$

und

$$\psi_{1} = -\frac{\left(\chi + \sqrt{\chi^{2} - 1}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt[6]{\chi^{2} - 1}} \exp\left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x}^{x^{t_{1}}} \sqrt{\chi^{2} - 1} dx\right),$$

für $\chi < -1, x < 0$.

$$\psi_{\Pi} = \frac{\left(\chi + \sqrt{\chi^2 - 1}\right)^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt[4]{\chi^2 - 1}} \exp \left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x}^{x'_{s}} \sqrt{\chi^2 - 1} dx\right).$$

Wir werden die entsprechenden Lösungen mittels arabischer bzw. römischer Ziffern bezeichnen. Nach den in der zitierten Arbeit von Szczeniowski gegebenen Anschlussformeln hat man dann im Gebiete $\chi > 1$:

¹⁾ Durch x_3 , x'_3 wurde die positive bzw. negative Wurzel der Gleichung $\chi = -1$ bezeichnet. In entsprechender Weise bezeichnen x_1 , x'_1 die Wurzeln der Gleichung $\chi = 1$.

$$\psi_{1} = C_{1} \frac{2\pi \exp\left(\frac{2\pi mc}{h} \int_{\sqrt{1-\chi^{2}}}^{x_{1}} dx\right)}{e^{\frac{\pi k^{2}}{4}} \left|\Gamma\left(\frac{k^{2}}{4i} + \frac{1}{2}\right)\right|^{2} \sqrt{1-\chi^{2}}} \cdot \left[-i(\chi + \sqrt{\chi^{2}-1})^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_{1}}^{x} \sqrt{\chi^{2}-1} dx\right) + (\chi + \sqrt{\chi^{2}-1})^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_{1}}^{x} \sqrt{\chi^{2}-1} dx\right)\right]$$

$$\psi_{2} = C_{2} \frac{2\pi \exp\left(\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_{i}}^{x_{i}} \sqrt{1-\chi^{2}} dx\right)}{e^{\frac{\pi k^{2}}{4}} \left|\Gamma\left(\frac{k^{2}}{4i}+\frac{1}{2}\right)\right|^{2} \sqrt{1-\chi^{2}}} \cdot \left[i\left(\chi+\sqrt{\chi^{2}-1}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_{i}}^{x} \sqrt{\chi^{2}-1} dx\right) - \left(\chi+\sqrt{\chi^{2}-1}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x_{i}}^{x} \sqrt{\chi^{2}-1} dx\right)\right].$$

(7)

und

118

$$\psi_{1} = C_{1}' \frac{2\pi \exp\left(\frac{2\pi mc}{h} \int_{x_{1}}^{x_{1}} \sqrt{1-\chi^{2}} dx\right)}{e^{\frac{\pi k^{2}}{4}} \left|\Gamma\left(\frac{k^{2}}{4i}+\frac{1}{2}\right)\right|^{2} \sqrt{1-\chi^{2}}} \left[i\left(\chi+\sqrt{\chi^{2}-1}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{2\pi imc}{h} \int_{x}^{x_{1}'} \sqrt{\chi^{2}-1} dx\right) - \left(\chi+\sqrt{\chi^{2}-1}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{2\pi imc}{h} \int_{x}^{x_{1}'} \sqrt{\chi^{2}-1} dx\right)\right].$$

$$\Psi_{\rm H} = C_2' \frac{2\pi \exp\left(\frac{2\pi mc}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{1-\chi^2}\,dx\right)}{e^{\frac{\pi h^2}{4}} \left|\Gamma\left(\frac{h^2}{4\,i}+\frac{1}{2}\right)\right|^2 \sqrt{1-\chi^2}} \cdot \left[-i(\chi+\sqrt{\chi^2-1})^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{2\pi imc}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\chi^2-1}\,dx\right) + (\chi+\sqrt{\chi^2-1})^{-\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{2\pi imc}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\chi^2-1}\,dx\right)\right]$$

No II

Man muss nun fordern, dass beide oben gegebenen Lösungen in dem betrachteten Gebiet zusammenfallen, d. h. eine und dieselbe Lösung darstellen. Wenn man noch die unbestimmt gelassenen Konstanten in passender Weise festlegt, nämlich:

$$C_{1,2} = (-1)^n C'_{1,2},$$

setzt, so erhält man die Bedingungsgleichungen, woraus:

$$2\int_{x_{i}'}^{x_{i}} mc \ \sqrt{\chi^{2}-1} \ dx = \left(n+\frac{1}{2}\right)h \tag{8}$$

folgt, analog der klassischen Quantenbedingung. Nach Berücksichtigung von (2) und (6) nimmt die Bedingung (8) folgende Form

$$\frac{1}{c} \int_{x_1'}^{x_1} \sqrt{(m^2 \,\omega_0^4) \, x^4 - (4 \, E - m \,\omega_0^2) \, x^2 + 4 \, (E^2 - m^2 \, c^4)} \, dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \qquad (9)$$

an.

Diese Bedingung führt zu bestimmten Energiewerten, die den scharfen quantisierten Oszillatorenergien der "klassischen" Quantentheorie entsprechen. Man muss aber bedenken, dass unsere Energie keinen scharfen Energiezuständen entsprechen kann, da wir in den Gebieten $\chi < -1$ noch nach aussen fliessende Wellen haben, deren Existenz aus der für die relativistische Wellengleichung charakteristischen Möglichkeit der Übergänge in das Gebiet der negativen Energiewerte folgt.

Die Gl. (9) kann man in der Form

$$\frac{1}{c} \int_{x_{1}'}^{x_{1}} \sqrt{P(x)} \, dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \tag{10}$$

schreiben, wobei:

$$P(x) = Ax^4 + Bx^2 + C$$

die Wurzeln:

$$x_{3}, x'_{3} = \pm \sqrt{\frac{2(E + mc^{2})}{m \omega_{0}^{2}}} = \pm b_{1},$$

$$x_{1}, x'_{1} = \pm \sqrt{\frac{2(E - mc^{2})}{m \omega_{0}^{2}}} = \pm b_{2}$$
(11)

hat. Wenn wir

$$x = \sqrt{b_2}$$
, ξ und $k = \sqrt{\frac{b_2}{b_1}} = \sqrt{\frac{E - mc^2}{E + mc^2}} < 1$ (12)

setzen, so kann man mit Hilfe der bekannten Umformungen ') das Integral (10) durch sogenannte "komplette" elliptische Integrale erster und zweiter Gattung:

$$K(k) = \int_{0}^{1} \sqrt{\frac{d\,\hat{\xi}}{(1-\xi^2)\,(1-k^2\,\hat{\xi}^2)}}; \quad E(k) = \int_{0}^{1} \sqrt{\frac{1-k^2\,\xi^2}{1-\xi^2}}\,d\,\xi$$

ausdrücken. Dann erhalten wir an Stelle von (10):

$$\frac{Bb_1 + 2C}{3c \sqrt{Ab_1}} \cdot 2K(k) - \frac{B}{3c} \sqrt{\frac{b_1}{A}} \cdot 2E(k) = \left(n + \frac{1}{2}\right)h.$$
(13)

Nach Ausrechnung und Substitution von

$$\varepsilon = \frac{h v_e}{mc^2} = \frac{h \omega_0}{2 \pi mc^2}, \qquad (14)$$

6

folgt daraus:

$$\frac{8}{3\pi c \sqrt{2m}} \cdot \sqrt{E+mc^2} \left[\frac{E}{mc^2} \cdot E(k) - K(k) \right] = \left(n + \frac{1}{2} \right) \varepsilon.$$
(15)

Indem wir endlich (12) berücksichtigen, bekommen wir für die linke Seite der Gl. (15) eine Funktion von k:

$$F(k) = \frac{8}{3\pi} \frac{1}{\sqrt{1-k^2}} \left[\frac{1+k^2}{1-k^2} \cdot E(k) - K(k) \right] = \left(n + \frac{1}{2} \right) \epsilon.$$
(16)

Jetzt können wir die Abhängigkeit dieser Funktion von dem Eigenwerte der Oszillatorenergie E graphisch darstellen. Man benutzt zu diesem Zweck die Tafeln²) für komplette elliptische Integrale der ersten und zweiten Gattung K(k) und E(k), wobei $k = \sin \alpha$ (0° $< \alpha < 90°$) gesetzt wird. Das Diagramm, dem wir eine logarithmische Skala zugrunde legen werden, bildet man auf die Weise, dass man auf der Ordinatenachse die nach (16) (linke Seite) berechneten Werte der Funktion F(k) und auf der Abszissenachse die nach (12) denselben Werten von kentsprechenden Werte der Eigenenergie:

$$E = \frac{1+k^2}{1-k^2} \cdot mc^2$$

¹⁾ Jahnke-Emde. Funktionentafeln, S. 124, 1933.

²⁾ Schloemilch. Handbuch d. Mathematik. S. 180, 1904.

aufträgt. Diese Darstellung erlaubt uns mit Hilfe der Formel (16) jeder beliebigen Eigenfrequenz die Eigenenergie im n-ten Quantenzustand zuzuordnen.



Fig. 1.

Unser Diagramm hat näherungsweise Sinn nur bis zu einem, mit *P* bezeichneten Punkte. Dies folgt aus der oben besprochenen Bedingung (5), welche für die Potentialschwelle näherungsweise die Form:

$$\frac{h}{\pi mc_{\cdot}} \ll (x_3 - x_1)$$

annimmt; nach Berücksichtigung von (11) und (14) erhält man daraus:

$$\varepsilon \ll \frac{1}{2 mc^2} \left(\sqrt{E + mc^2} - \sqrt{E - mc^2} \right) = G(E).$$
 (17)

Man findet die Werte von ε , welche der Ungleichung (17) entsprechen, graphisch, indem man die Kurve, die G(E) als Funktion von E darstellt,

in der logarithmischen Skala konstruiert (Diagramm 2). Den Wert von ε , der einem gegebenen *E* entspricht, findet man dabei mit Hilfe des Diagramms 1. Den Punkt *S*, welcher dem Punkte *P* auf dem vorhergehenden Diagramm entspricht, ermittelt man als den Schnittpunkt dieser Kurve mit der Geraden $G(E) = \varepsilon$. Die Energie des Oszillators im Punkte *P* ist ungefähr gleich 0,75 mc².



Fig. 2.

Das Auftreten der unscharfen Energiewerte folgt in unserem Falle aus der Möglichkeit des Durchgangs der Elektronen durch beliebig gestaltete Potentialschwellen in das Gebiet der negativen kinetischen Energie Der Durchlasskoeffizient der Potentialschwelle, die das Gebiet dieser negativen Energiewerte abgrenzt, ist aus der Formel

$$D = e^{-\frac{4\pi mc}{h} \int_{x_{1}}^{x_{1}} \sqrt{1-\chi^{2}} dx$$
 (18)

zu berechnen. Wegen des Hindurchsickerns der Elektronenwellen durch die Potentialschwelle wird die Amplitude der stehenden Wellen mit der Zeit exponentiell abklingen. Der Abklingungskoeffizient D ist durch eine von L a u e im analogen Fall der radioaktiven Emission der Teilchen aus dem Kern abgeleitete Formel:

$$\lambda = \frac{D}{\tau} \tag{19}$$

gegeben, wobei ^τ die zum Durchlaufen des klassischen Schwingungsbereiches des Oszillators benötigte Zeit bedeutet. Diese Zeit berechnen wir

ŝ,

aus der relativistischen Energiegleichung

$$\left(E - \frac{1}{2} m \omega^2 \chi^2\right)^2 = \frac{m^2 c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

Wir erhalten daraus:

$$\tau = \frac{1}{c} \int_{x_{1'}} \frac{2E - m \omega_0^2 x^2}{\sqrt{P(x)}} \, dx \,. \tag{20}$$

Um jetzt die Abklingungskonstante zu berechnen, müssen wir die Integrationen in (18) und (20) ausführen. Was das Integral in (20) anbelangt, so sehen wir, dass es von demselben Typus, wie das in (10) auftretende ist. Wenn wir es durch die vollkommenen elliptischen Integrale ausdrücken, so erhalten wir:

$$\tau = \frac{2h}{\pi mc^3 \sqrt{2m}} \cdot \frac{1}{\varepsilon \sqrt{E+mc^2}} \cdot \left[(E+mc^2) E(k) - mc^2 \cdot K(k) \right], \quad (21)$$

wobei wie vorher:

$$k = \sqrt{\frac{E - mc^2}{E + cm^2}}$$

ist. Wenn wir jedoch (8) mit (18) unter Berücksichtung der Formeln (6) vergleichen, bemerken wir leicht, dass die Funktionen, die in den Integranden unter den Wurzelzeichen auftreten, sich nur durch verschiedene Vorzeichen unterscheiden. In diesem Falle müssen wir, damit das Integral (18) einen reellen Wert annimt, nach der Theorie der elliptischen Integrale an Stelle von (12):

$$x = \sqrt{\frac{b_2}{1 - k_1^2 \xi^2}}$$
 und $k_1 = \sqrt{\frac{b_1 - b_2}{b_1}} = \sqrt{\frac{2 mc^2}{E + mc^2}}$ (22)

setzen und wir erhalten dann nach der Ausrechnung:

$$D = \exp\left\{\frac{-8}{3mc^3\sqrt{2m}} \cdot \frac{\sqrt{E+mc^2}}{\varepsilon} \cdot \left[E \cdot E(k_1) - (E-mc^2) \cdot K(k_1)\right]\right\}. (23)$$

Indem wir die Formeln (21), (23) und (19) zusammenbringen, erhalten wir schliesslich:

$$\lambda = \frac{D}{\tau} = \frac{\exp\left\{\frac{-8}{3\,mc^3\,\sqrt{2\,m}} \cdot \frac{\sqrt{E+mc^2}}{\varepsilon} \cdot \left[E.E(k_1)-(E-mc^2).K(k_1)\right]\right\}}{\frac{2\,h}{\pi\,mc^3\,\sqrt{2\,m}} \frac{1}{\varepsilon\sqrt{E+mc^2}} \left[(E+mc^2).E(k)-mc^2.K(k)\right]}$$
(24)

Die Abhängigkeit der Abklingungskonstante von der Eigenenergie des Oszillators kann auch hier in einfacher Weise graphisch dargestellt werden. Wir zeichnen das Diagramm in der logarithmischen Skala; wobei wir mit Rücksicht auf die dadurch eintretende Vereinfachung die natürlichen Logarithmen von λ benützen. Es muss überdies bemerkt werden, dass für *E* diejenigen Werte zu nehmen sind, die schon vorher aus der Quantenbedingung (8) gefunden wurden. Man kann $\frac{1}{\lambda}$ für das Mass der Lebensdauer des Oszillators nehmen. Nach der Heisen berg schen Relation:

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \simeq h$$

erhält man daraus die Energieunschärfe

$$\Delta E \cong \frac{h}{\Delta \tau} = h \lambda.$$



Fig. 3.

I. POSTĘPSKA

Aus dem auf diese Weise erhaltenen Diagramm 3 sehen wir, dass die Abklingungskonstante für kleine Werte der Oszillatorenergie praktisch genommen den Wert Null annimt. Man hat dann scharf bestimmte quasi-diskrete Energiewerte des Oszillators. Mit wachsender Energie wächst auch λ und die vorher scharfen Energiewerte unterliegen einer zunehmenden Verwaschung. Endlich, in der Nähe des Punktes A (Fig. 3), erreicht die Abklingungskonstante so grosse Werte, dass man kaum mehr von bestimmten Energiewerten des Oszillators sprechen kann, da die Energieunschärfe mit dem Energiewert vergleichbar wird. Wie wir oben gesehen haben, verliert dann aber auch die Quantenbedingung (8) ihren Sinn.

Wir müssen noch eine Bemerkung machen. Für kleine Energiewerte des Oszillators hat man, wie aus (12) folgt, $k^2 \ll 1$. In diesem Falle können wir die bekannten Entwicklungen der elliptischen Integrale E(k)und K(k) nach den Potenzen von k, nämlich:

$$2 K(k) = \pi \left(1 + \frac{k^2}{4} + \frac{9k^4}{64} + \dots \right)$$

und

$$2 E(k) = \pi \left(1 - \frac{k^2}{4} - \frac{3 k^4}{64} - \dots \right)$$

anwenden. Indem wir nur die drei ersten Glieder jeder Entwicklung in Betracht ziehen, erhalten wir aus der Gl. (16) die übliche Quantenbedingung

$$E-mc^2=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\,\nu.$$

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Szczeniowski für das Thema zu dieser Arbeit sowie für das ständige Interesse, das er derselben entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lwow, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eigengangen am 2 November 1935.

L. Jansons.

Der

Dir

107

Der Zeemaneffekt der "erzwungenen" Linien im Heliumspektrum.

Zjawisko Zeemana dla prążków "wymuszonych" widma helu.

Streszczenie.

Celem niniejszej pracy było zbadanie zjawiska Z e e m a n a niektóktórych "wzbronionych" prążków widma helu (układu jedynkowego), występujących jedynie w dostatecznie silnych polach elektrycznych. Sprawa ta posiada ważne znaczenie z punktu widzenia teorji powstawania tych prążków; wyniki doświadczalne zaś, osiągnięte dotychczas w tej dziedzinie, posiadają charakter raczej dość urywkowy (F o ster (¹⁰)¹)).

Metoda doświadczalna. Do otrzymania prążków "wymuszonych" posługiwano się rurą Lo Surdo (rys. 1) ze szkła "Sibor". Świecenie gazu z obszaru katodowego K przechodzi przez otwór B w ściance kapilary do części T, o kształcie lejka, mającej na celu unieszkodliwienie rozpylania się katody, dzięki któremu ścianka kapilary wkrótce pokrywa się nieprzezroczystym nalotem. Z rurą do wyładowań był połączony zbiornik o pojemności 5 litrów w celu zmniejszenia zmian ciśnienia w czasie działania przyrządu.

Pole magnetyczne otrzymywano przy pomocy elektromagnesu typu W e i s s a, który pozwalał osiągnąć w przerwie międzybiegunowej o śred-

Dopiero po napisaniu niniejszego artykułu autor miał możność zapoznania się z pracą W. Steubinga i W. Redepenninga (Ann. d. Phys. (5), 24, 161, 1935), dotyczącą wpływu skrzyżowanych pól (elektrycznego i magnetycznego) na prażki helu.

nicy 12 mm i szerokości 8 mm pole 21350 gaussów. Rurę do wyładowań umieszczono pomiędzy biegunami elektromagnesu poziomo, przyczem pola magnetyczne i elektryczne były do siebie równoległe; na pionową szczelinę spektrografu można było rzucić obraz ekwipotencjalnych części obszaru wyładowań. Dyspersja użytego spektrografu wielopryzmatycznego wynosiła 1,6 Å/mm przy 4350 Å. Wskutek licznych odbić światła w spektrografie tylko składowe spolaryzowane równolegle do pola (składowe π) mogą przejść przez wszystkie pryzmaty; aby otrzymać na kliszy składowe σ . należało wstawić w bieg promieni "półfalówkę".

Napięcia dostarczała prądnica prądu stałego (max. 25 kV, 0,7 A), przez opory rzędu 10⁵ Ω .

W y n i k i. Do badania zjawiska Z e e m a na użyto prążków widma parhelu 2 ${}^{1}P_{1}$ —5 Q_{j} (gdzie Q zastępuje symbole S, P, D, F i G) położonych w dogodnej z punktu widzenia doświadczalnego części widma; prążkami "wymuszonemi" są tu: 2 ${}^{1}P_{1}$ —5 ${}^{1}P_{1}$, 2 ${}^{1}P_{1}$ —5 ${}^{1}F_{s}$ i 2 ${}^{1}P_{1}$ —5 ${}^{1}G_{i}$. Jednoczesny wpływ pola elektrycznego i magnetycznego na poziomy energiczne atomu helu wyraża się w sposób następujący:

$$\Delta v_{nlm} = \Delta v_{nlm}^{(F)} + \Delta v_{nlm}^{(H)},$$

gdzie Δv_{nlm} oznacza całkowitą zmianę poziomu, $\Delta v_{nlm}^{(F)}$ — zmianę wskutek zjawiska Starka, $\Delta v_{nlm}^{(H)}$ — zmianę wskutek zjawiska Zeemana. W tablicy I w tekście niemieckim podano $\Delta v_{nlm}^{(F)}$ dla pola 22000 V/cm obliczone z wzorów Unsölda (¹⁸) i Fostera (¹⁰); rys. 2a daje schematyczny obraz rozszczepienia Starkowskiego badanych prążków. Zmianom liczby kwantowej m o ± 1 odpowiadają składowe σ zjawiska Starka, dla $\Delta m = 0$ otrzymujemy składowe π^{-1}); ilość składowych σ i π dla badanych przejść zestawiono w tabelce na str. 293. Jednakże wobec tego, że odległości pomiędzy składowemi są niekiedy zbyt małe, a same prążki niedostatecznie ostre, ilość składowych rozszczepionych na spektrogramach jest mniejsza (p. tabelkę na str. 295).

Rozszczepienie Zeemanowskie

$$\Delta v {}^{H)}_{m} = \frac{e}{m_0} \frac{H}{4 \pi c} m = 4,67.10^{-5} Hm,$$

gdzie *m* oznacza liczbę kwantową magnetyczną, $\frac{e}{m_0}$ — nabój właściwy elektronu, *H* — natężenie pola magnetycznego. Czynnik Landego

¹⁾ Liczby m podano w nawiasach przy symbolach poziomów.

g = 1. W tablicy II podano całkowite rozszczepienie poziomów dla pola magnetycznego = 20000 gaussów oraz elektrycznego 22000 V/cm. Składowym σ odpowiada $\Delta m = \pm 1$, składowym $\pi - \Delta m = 0$. Tabliczkę wszystkich składowych Zeemanowskich możliwych teoretycznie znajdujemy na str. 296, graficzne zaś zestawienie na rys. 2b. Podobnie, jak to mówiliśmy poprzednio, ilość składowych zaobserwowanych na kliszach jest mniejsza; podaje ją tabelka na str. 297. Przykłady krzywych mikrofotometrycznych prążków rozszczepionych przedstawiają rys. 4—8, dyskusja zaś poszczególnych przypadków znajduje się w tekście niemieckim na str. 298—301.

ų.

ş

10

見

(ji

Teoretycznie można przewidzieć, że składowa π zjawiska Starka może dać tylko jedną składową π Zeemanowską, składowa σ Starka natomiast daje dwie składowe σ w rozszczepieniu magnetycznem. Zbadanie dogodnych z punktu widzenia eksperymentalnego przypadków potwierdziło tę regułę w zupełności, przyczem obie Zeemanowskie składowe σ posiadają "normalny" odstęp oraz jednakowe natężenia.

Należy zaznaczyć, że zwykłe reguły natężeniowe dla zjawiska Z e emana nie stosują się tutaj. Tak np. nie jest spełniona reguła o równości sum natężeń składowych σ oraz π , jeżeli zastosujemy ją do rozszczepienia *jednej* składowej Starkowskiej, gdyż jedna z tych sum jest równa zeru. Reguła powyższa nie stosuje się do prążków "wymuszonych" nawet wówczas, gdy porównamy sumy natężeń *wszystkich* składowych magnetycznych π oraz σ , pochodzących od wszystkich składowych Starkowskich.

Podobnie nie stosuje się do prążków wymuszonych reguła, że natężenie składowej Zeemanowskiej π dla przejścia $j \rightarrow j$ jest proporcjonalne do m^2 ; tak np. składowa π prążka 2 ${}^{1}P_1(0) - 5 {}^{1}P_1(0)$ posiada natężenie różne od zera.

Pragnę tu złożyć gorące podziękowania P. Profesorowi Dr. S. Pieńkowskiemu za powierzenie mi tej pracy oraz za nieustanne poparcie, jakie mi w czasie mego pobytu w Jego zakładzie okazywał.

Serdeczne podziękowanie składam również Ministerstwu Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego za udzielenie stypendjum, które umożliwiło mi wykonanie tej pracy.

> Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie.

Rekopis otrzymany dn. 15 listopada 1935.

Der Starkeffekt im Heliumspektrum ist nach genügend vielen Untersuchungen gut bekannt. Schon in seiner ersten, berühmten Arbeit über den Einfluss des elektrischen Feldes auf die Spektrallinien benutzt J. Stark eine Mischung von Wasserstoff und Helium; dabei wurde auch zum erstenmal der Starkeffekt im Helium wahrgenommen. Weitere Untersuchungen über den Einfluss des elektrischen Feldes auf das Spektrum des Heliums lassen J. Koch (¹) eine neue Serie ($2^{3}P$ — $n^{3}P$) entdecken. Diese Serie ist nach der "Auswahlregel" verboten. Sie kommt nur in hohen elektrischen Feldern ¹) vor.

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiete von J. Stark (⁴), H. Nyquist (⁵), R. Brunetti (⁶) und G. Liebert (⁷) führten zur Auffindung mehrerer neuer Serien ($2^{3}S - n^{2}S; 2^{3}S - n^{3}D; 2^{1}S - n^{1}D; 2^{1}S - n^{1}S$ und $2^{1}P - n^{1}P$), welche im elektrischen Feld in Erscheinung treten.

N. B o h r (⁸) deutet auf die Möglichkeit des Auftretens der Serien $2 {}^{3}P - n {}^{3}F$ und $2 {}^{1}P - n {}^{1}F$ auf den Platten von N y q u ist hin. W. T s c h u l a n o w s k y (⁸) findet sie in Wirklichkeit auf den Platten von P a s c h e n, welche dieser zu anderen Zwecken aufgenommen hat. Er gibt auch die Klassifizierung der "erzwungenen" Linien an. Unabhängig von T s c h u l a n o w s k y macht dies auch I. S. F o s t e r (¹⁰). Er findet auch Linien von neuen Serie ($2 {}^{1}P - n {}^{1}G$; $2 {}^{1}P - n {}^{1}H$; $2 {}^{8}P - n {}^{8}G$ und $2 {}^{8}P - n {}^{8}H$). Weiter folgen mehrere Arbeiten (¹¹), welche sich von einander durch die angewandte Methode und die Grösse des elektrischen Feldes unterscheiden.

Die Intensitäten der durch das elektrische Feld "erzwungenen" Linien wurden theoretisch von W. Pauli (¹²), B. Milianczuk (¹³) und speziell für Helium von I. S. Foster (¹⁰) und Y. Fujioka (¹⁴), behandelt. Die Intensität wurden von T. Takamine und W. Werner (¹⁵) und J. M. Dewey (¹⁶) experimentell gemessen.

In der vorliegenden Mitteilung wird ein Versuch gemacht, den Zeemaneffekt (Quereffekt) von "erzwungenen" Linien Singulettsystem des Heliumspektrums zu untersuchen. Um "erzwungene" Linien zu erhalten, muss man ein elektrisches Feld anwenden. Und zwar muss man für den Zeemaneffekt der "erzwungenen" Linien ein elektrisches und ein magne-

¹) Runge und Paschen (²) haben schon früher eine Linie im He ($\lambda = 3809$ Å) gefunden, welche in keine bekannte Serie eingereiht werden konnte. Sie meinten, dass diese Linie von Verunreinigungen stammte. Erst später hat R it z (³) gezeigt, dass diese Linie die Kombination zweier anderer Heliumlinien ausdrückt. Diese Heliumlinie ($\lambda = 3809$ Å) gehört auch zu den "erzwungenen" Linien.

tisches Feld kombinieren. Es gibt zwei solche Kombinationen: das magnetische Feld parallel dem elektrischen Feld und das magnetische Feld senkrecht zum elektrischen Feld. Die erste Kombination hat zuerst A. Garbasso⁽¹⁷⁾ für einen anderen Zweck gebraucht. Er hat die Wasserstofflinie H_{α} in parallelen elektrischen und magnetischen Feldern untersucht, um die Wirkung der beiden Felder auf diese Linie zu beobachten. Garbasso hat durch visuelle Beobachtung gezeigt, dass die Wirkung der beiden Felder eine andere ist, als man es nach der "klassischen" Theorie erwarten würde. I. S. Foster (10) hat später das Heliumspektrum in parallelen und senkrechten Kombinationen beider Felder untersucht. Seine Resultate zeigen, dass der Effekt der parallelen Felder additiv ist, und dass für die "scharfe", "Haupt-" und "diffuse" Serie die Zeemanaufspaltung unabhängig von der Grösse des elektrischen Feldes ist. Die Zeemanaufspaltung der "erzwungenen" Linien im Parhelium (Singulettsystem), konnte Foster nur für die Starkkomponente $2 P_1 (\pm 1)$ — $5^{1}F_{3}$ (+2) erhalten. Diese Komponente wird am wenigsten von dem elektrischen Feld verschoben. Die übrigen Komponenten der "erzwungenen" Linien, für welche die Verschiebungen des elektrischen Feldes viel grösser sind, sind zu diffus, um die Zeemanaufspaltungen sehen zu lassen, welche kleiner als diese Diffusität sind. Durch ein gekreuztes elektrisches und magnetisches Feld hat Foster neue Linien erhalten, für welche die Anderung der magnetischen Quantenzahl $|\Delta m| > 1$ ist¹).

ant

0 (je.

eà

該

hr,

10

11

6

15

包

Br

23

Um die Diffusität der Linien (Starkkomponenten) zu vermeiden, wird in dieser Arbeit das elektrische Feld möglichst klein und für grössere Zeemanaufspaltung das magnetische Feld möglichst gross gehalten.

Die Methode. Die "erzwungenen" Linien muss man durch das elektrische Feld erzwingen; zu diesem Zweck habe ich eine LoSurdo-Röhre gebraucht. Um den Zeemaneffekt zu bekommen, wird die Röhre in einen Elektromagneten gebracht. Das Aussehen der Röhre und ihre Anord-

¹) Nach der Aufschreibung diese Mitteilung ist mir die Arbeit von W. Steubing und W. Redepenning (Ann. der Phys. (5), 24, 161, 1935), über den elektrischen und magnetischen Effekt auf die Heliumlinien bei senkrecht gekreuzten Feldern bekannt geworden. Sie haben mit einer Kanalstrahlröhre gearbeitet. Von den "erzwungenen" Linien haben sie zwei aus der Serie $2 {}^{1}P_{1} - n {}^{1}P_{1}$ angegeben. Interessant ist das Verhalten der Intensitäten der π - und σ - Starkkomponenten des Ubergangs $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}P_{1}$ bei konstantem magnetischen aber veränderlichem elektrischen Felde. Die Intensitäten der π - Starkkomponenten nehmen bis Null ab, diejenigen der σ - Starkkomponenten dagegen vergrössern sich mit wachsender elektrischer Feldstärke. Ohne magnetisches Feld ist das nicht der Fall.

nung im Elektromagneten ist schematisch in Fig. 1. im Längsschnitt dargestellt. I zeigt den kathodischen und II—den anodischen Teil der Röhre an. Die Lo Surdo-Röhre ist aus Glas ("Sibor") angefertigt; sie wird aus einer Kapillarröhre von 3 mm inneren Durchmesser und 2,5 mm Wandstärke gebildet. An einer Seite der Kapillarröhre ist der konische Raum T und an einem Ende eine Erweiterung für die Anode A angeschmolzen. Der konische Raum T ist unentbehrlich, weil die Kathode sehr rasch zerstäubt wird, und der Niederschlag die Wände der Röhre in der Nähe der



Fig. 1.

Kathode — dem wichtigsten Teil der Röhre (Entladungsraum) — bald undurchsichtig macht. Um das Licht vom Entladungsraum in den Spektrographen gelangen zu lassen, ist die Wand der Röhre durchbohrt (die Öffnung B) und der konische Raum angeschmolzen. Der Lichtstrahl kommt vom Entladungsraum durch das Loch B in den Raum T und weiter durch das Fenster L in den Spektrographen. Der konische Raum T ist 4,5 cm lang, was genügt, um das Fenster vor der Kathodenzerstäubung zu schützen. Man darf die Öffnung B nicht zu gross machen; sonst geht die Entladung auch in den Raum T über, was störend ist: erstens weil das elektrische Feld nicht mehr gut definiert ist und zweitens, weil dann der Dopplereffekt eine grosse Rolle spielt. In einer Röhre mit einer grossen Öffnung B konnte man z. B. die Aluminiumlinien $\lambda\lambda$ 3944,0 Å und 3961,5Å (von der Zerstäubung der Kathode) erhalten. Bei 8000 $\frac{Volt}{am}$ betrug die Verschiebung dieser Linien ungefähr 1,5 Å nach "violett". Dem Aussehen nach war die Verschiebung derjenigen ähnlich, welche durch das elektrische Feld entsteht, nur die Grösse der Verschiebung ist im letzten Falle selbst bei viel grösserem elektrischen Felde geringer, und sie ist nicht nach "violett", sondern nach "rot" gerichtet. Die Röhren mit kleinen Öffnungen *B* geben diese Linien ohne Verschiebung bei kleiner Feldstärke, was auf den Dopplereffekt hinweist. Wenn das Loch gross ist, dann gibt die Entladung, welche in ihm stattfindet, auch die Spektrallinie für die elektrische Feldstärke gleich Null ist. Manchmal ist das vorteilhaft — man kann an dieser Linie leicht die Verschiebung messen. Für den Zeemaneffekt wäre das nur störend, weil diese Linie die Zeemankomponente $2^{1}P_{1}$ (-1) — $5^{1}F_{3}$ (-2) überlagert.

η

4

g

Die Öffnung B kann man einfach mit einer Flamme durchschmelzen oder auch mechanisch durchbohren. Der letzte Fall ist besser, weil ein mit der Flamme durchschmolzenes Loch keine scharfen Ränder hat, und darum der Entladungsraum eine Erweiterung bekommt (störend für das elektrische Feld). Von grosser Wichtigkeit ist es, dass die Wände der Röhre im Entladungsraum sich möglichst eng an die Kathode anschmiegen; nur das Ende, auf welches die Entladung geht, muss frei sein. Das ist nötig, um die Zerstäubung der Kathode und damit die Deformation des elektrischen Feldes, welche durch diese Zerstäubung entsteht, möglichst klein zu halten. Wenn die Ränder gut genug an die Kathode angeschmiegt sind, dann richtet sich die Entladung nur auf das Zentrum der freien Kathodenoberfläche. Dort entsteht bald ein rundes kleines Loch, das am Anfang rasch tiefer wird; später geht die Vertiefung (resp. die Zerstäubung) sehr langsam vor sich. Es scheint, dass diese Erscheinung von der Temperaturerhöhung der Kathode stammt. Anfangs findet die Entladung im Zentrum der freien Kathodenoberfläche auf einer relativ kleinen Fläche statt; diese Stelle wird stark erwärmt - die Kathode wird rasch zerstäubt. Später fallt dieselbe Ionenmenge auf eine grössere Fläche, nämlich in dem Loch, das entstanden ist. Die lokale Temperaturerhöhung ist jetzt nicht mehr so gross - die Zerstäubung wird kleiner. Um schon am Anfang grosse Zerstäubung zu vermeiden, kann man keine grössere Kathodenfläche anwenden, weil es dann schwierig ist, ein starkes elektrisches Feld zu erreichen. Auch ist dann die Auflockerung der Kathode durch die Zerstäubung breiter, was eine grössere Deformation des Feldes ergibt. Wenn sich die Wände der Röhre nicht eng an die Kathode anschmiegen, dann richtet sich die Entladung auch nicht auf die kleine Fläche im Zentrum der nichtbedeckten Kathode. Die Auflockerung und damit auch die Deformation des Feldes ist dann grösser und erstreckt sich auf eine breitere Fläche.

Man weiss, dass Aluminium am wenigsten von allen Substanzen bei der Entladung zerstäubt wird (mit Ausnahme von Beryllium). Darum besteht die Kathode aus einem 0,3 cm dicken und 15 cm langen Aluminiumdraht. Ungefähr 13 cm weit vom Entladungsraum ist der Draht mit weissem Lack in die Röhre eingekittet. Dieser Abstand genügt, um das Schmelzen der Verkittung infolge der Temperaturerhöhung im Entladungsraum zu verhüten; sonst müsste man eine spezielle Kühlung vorsehen. Der Niederschlag von der Kathode setzt sich nicht weit von ihr auf den Wänden der Röhre ab. Es ist für das elektrische Feld nicht günstig diesen Niederschlag mit der Kathode in Kontakt treten zu lassen. Darum wird das Ende der Kathode beim Entladungsraum ein wenig (einige Zehntel mm) dünner gemacht. So bleibt zwischen den Wänden und der Kathode ein schmaler Spalt übrig, welcher den Kontakt zwischen dem Niederschlag und der Kathode verhindert.

Die Anode ist ein zylindrischer Block aus Aluminium von 2,5-3 cm Länge und 1-1,5 cm Durchmesser. Er ist an einem Wolframdraht befestigt, welcher ins Glas eingeschmolzen ist.

Man stellt den anodischen und kathodischen Teil der Röhre einzeln her; dann legt man den einen Teil in den einen, den andern in den zweiten Polschuh und schmilzt die beiden Teile der Röhre zusammen (an der Stelle M in (Fig. 1).

Die Wirkung der Röhre ist von verschiedenen Umständen abhängig. Am besten arbeitet sie in der Mitte ihrer Lebensdauer. In einer neuen Röhre zerstäubt die Kathode rasch. Sie scheidet auch viel adsorbiertes Gas aus; die Entladung bleibt nicht konstant. In einer alten Röhre beeinflussen die Auflockerung der Kathode und der Niederschlag auf den Wänden die Äquipotentialflächen so stark, dass in seitlicher Projektion der Entladungsraum kein definiertes Feld aufweist, Das magnetische Feld hat verschiedenen Einfluss auf die Entladung; das hängt von der Stellung der Röhre im Elektromagneten; dem Druck des Gases, der Spannung usw. ab. Meistens vermindert das magnetische Feld die Stromstärke in der Röhre, aber es gibt auch Fälle, wo dies nicht der Fall ist. Besonders wichtig ist der Gasdruck in der Röhre: bei kleinem Druck arbeitet die Röhre sehr unregelmässig, und bei grosser Spannung erlischt sie. Wenn der Gasdruck genügend gross ist, geht die Entladung sehr konstant vor sich. Es ist charakteristisch, das beim Einschalten der Röhre am Anfang immer eine grössere Stromstärke durch sie geht. Wenn die Temperaturerhöhung (resp. Stromstärke) in der Röhre nicht zu gross ist, wird die Stromstärke später allmählich kleiner. Nach 10-15 Minuten ist die Stromstärke schon normal. Mit der Zeit vermindert sie sich langsam. Das rührt vielleicht von der Absorption des Gases durch das zerstäubte Kathodenmetall her.

Damit sich der Gasdruck mit der Absorption des Gases, mit der Temperatur usw. nicht sehr rasch verändert, wurde ein Ballastreservoir von 5 Liter Volumen mit der Röhre verbunden.

,

Mit 5000 Volt Spannung und 2-3 mA Stromstärke beträgt die Lebensdauer einer solchen Röhre ungefähr 30 Stunden. Nach dieser Zeit wird der Niederschlag auf den Wänden zu gross; auch die Wände selbst sind von den Ionen und Elektronen aufgelockert, was eine diffuse Reflexion des Lichtes ergibt. Der Entladungsraum muss scharf mittels einer Linse auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet sein. Dann durchquert den Spalt ein von einer bestimmten Stelle des Entladungsraumes (resp. von einem bestimmten elektrischen Feld) kommendes Licht. Das von den Wänden diffus reflektierte Licht kommt dagegen von verschiedenen Stellen des Entladungsraumes. Die Wände werden auch auf dem Spalt abgebildet; so fällt in den Spektrographen auch Licht, welches in verschiedenen elektrischen Feldern entsteht. Die Spektrallinien, welche man auf diese Weise bekommt, sind sehr unscharf.

Der benutzte Magnet war ein mit Wasserkühlung ausgerüsteter mittelgrosser Weissscher Elektromagnet (Société Genévoise), an welchen eine 60 Volt Batterie angeschlossen war. Das magnetische Feld wurde mit einem Fluxmeter und Induktionsspule (25 Windungen, 0,717 cm² Spulenfläche) gemessen. Die Feldstärke betrug in einem Interferricum von 8 mm Länge und 12 mm Durchmesser der Polspitzen, welche eine Bohrung von 9 mm Durchmesser besassen, etwa 21350 Gauss.

Wenn man annimmt, dass die untersuchten Heliumlinien normale Zeemanaufspaltung besitzen, kann man daraus eine Feldstärke berechnen, welche um 5%—8% kleiner ist, als die mit der Induktionsspule erhaltene. Man sollte erwarten, dass im Entladungsraum wirklich eine kleinere Feldstärke herrscht, als die, welche man mit der Induktionsspule erhalten kann, weil sich der Entladungsraum im Zentrum der Bohrung im Pol befindet. Mit der Induktionsspule kann man die Feldstärke nicht im Entladungsraum allein messen, sondern die so erhaltene Zahl gibt die mittlere Feldstärke über die ganze Bohrung hin an. Der Durchmesser der Induktionsspule ist um 2,75 mm grösser als der Durchmesser der Bohrung. So spielt das magnetische Feld, welches an den Rändern der Bohrung liegt, bei den Messresultaten mit der Spule eine grosse Rolle. Wenn man beachtet, dass dort das Feld am stärksten ist, so ist es verständlich, dass die mittlere Feldstärke grösser ist, als die, welche im Entladungsraum herrscht.

Auf einigen Platten konnte man die Hg-Linie $\lambda = 4358$ Å mit der Zeemanaufspaltung erhalten. Wenn man den theoretisch berechneten Wert

des g-Faktors gleich 3/2 nimmt, erhält man für die magnetische Feldstärke den Wert 22750 Gauss. Man kann diese Zahl bezweifeln, denn sie zeigt, dass im Entladungsraum eine grössere als die mit der Induktionsspule gemessene mittlere Feldstärke herrscht. Es ist auch möglich, dass das elektrische Feld die Zeemanaufspaltung dieser Linie beeinflusst. Man muss noch beachten, dass diese Linie eine Komplexlinie ist; nur war der Spektralapparat nicht imstande, die Struktur aufzulösen.

Der Entladungsraum und die Oberfläche der Kathode wurden in 7-10-maliger Vergrösserung mit einer Linse auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Röhre liegt horizontal, der Spalt vertikal. So kann durch den Spalt nur das Licht von einem beinahe konstanten elektrischen Felde (von einer Äquipotentialfläche) in den Spektrographen eindringen. Die Spektrallinien haben eine sehr kleine Krümmung (in Vergleich mit den Linien, welche man bekommen kann, wenn der Spalt parallel zur Röhre steht). Diese Anordnung ist sehr vorteilhaft für die Beobachtung des Zeemaneffekts. Die Vergrösserung bei der Abbildung des Entladungsraumes wird angewendet, um scharfe Spektrallinien zu erhalten, denn auf diese Weise kann durch den Spalt nur das Licht von einem kleinen Teile des Entladungsraumes gelangen, wo auch die Feldstärke sehr konstant ist.

Die Zeemanaufspaltung ist ziemlich klein, darum muss man grosse Aufmerksamkeit auf die Schärfe der Spektrallinien wenden. Zu diesem Zweck soll auch die elektrische Feldstärke möglichst klein sein. Bei grossen Feldstärken gibt eine prozentuell kleine zeitliche Änderung derselben doch eine grosse absolute Änderung der Frequenz der Spektrallinien. Für die Schärfe der Linien aber ist die absolute Änderung der Frequenz massgebend.

Der benutzte Spektralapparat ist ein Gouy-Jobin-Spektrograph mit 9 Prismen; die Dispersion beträgt 1,6 Å/mm bei i = 4380 Å. Die vielen Prismen haben eine starke Polarisation des Lichtes zur Folge. Deshalb sind andere Apparate zur Unterscheidung der π - und σ -Komponenten des Zeemaneffekts nicht nötig. Die Anordnung des Spektrographen und der Röhre ist derart, dass das Licht mit der σ -Polarisation das Prismensystem nicht passieren, und dass auf die photographische Platte nur π -polarisiertes Licht gelangen kann. Um σ polarisiertes Licht auf der Platte zu bekommen, wird die Polarisation mit einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte (resp. mit. zwei Viertelwellen-Platten) um 90° gedreht; dann geht aber kein π -polarisiertes Licht durch den Spektrographen. So kann man mit der $\frac{\lambda}{2}$ -Platte die σ -Komponenten und ohne die Platte — die π -Komponenten des Zeemaneffekts photographieren. Die beiden Komponentenarten zusammen kann man auf der photographischen Platte mit einer $\frac{\lambda}{4}$ -Platte erhalten. Letzteres Verfahren wurde wenig gebraucht, weil die $\frac{\lambda}{4}$ -Platte zirkular polarisiertes Licht ergibt, von dem nur ein Teil den Spektrographen passieren kann, so dass man in diesem. Falle die Expositionszeit verlängern muss.

Das Helium wird durch einen, mit 2 Hähnen abgeschlossenen, Raum von 1 cm³ in kleinen Portionen nach der Röhre und dem Ballastreservoir geleitet. In die Apparatur war auch ein Palladiumröhrchen eingebaut, durch welches in einigen Fällen Wasserstoff in die Röhre eingelassen und dem Helium beigemischt wurde. Nach der Starkaufspaltung der Wasserstofflinien wurde das elektrische Feld berechnet.

In der Arbeit wurden hauptsächlich "Opta - Platten von Lumière gebraucht, welche in dem blau-violetten Gebiete eine grösse Empfindlichkeit besitzen. Die Empfindlichkeit der Platten ist von grösser Bedeutungbei dieser Arbeit, weil man, wegen der Zerstäubung der Kathode usw. eine Exposition von höchstens 10 mA-Stunden anwenden konnte.

Die Hochspannung wurde von einem Siemens-Schuckert Hochspannungs-Dynamo-Aggregat geliefert, dessen Leistung 25000 Volt und 0,7 Amp. (resp. 12500 Volt, 1,4 Amp.) beträgt. Um die Entladung konstant zu halten, wurden 100000-ohmige Widerstände gebraucht. Die Spannung wurde mit einem elektrostatischen Hochspannungselektrometer .(Starke-Schroeder, Type pet.) gemessen und während der Arbeit kontrolliert.

Bei der Untersuchung des Zeemaneffekts muss man immer auf grosses Auflösungsvermögen des Spektralapparates achten. Dieses ist bei dem Spektrographen im kurzwelligen Spektralgebiet grösser, doch die Zeemanaufspaltung, gemessen in λ -Einheiten, ist dort am kleinsten. Darum musste man solche Spektrallinien wählen, bei welchen das Auflösungsvermögen und die Zeemanaufspaltung noch genügend gross sind. Zu diesem Zweck ist die Gruppe 2 ${}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}Q_{j}$ (wo Q = S, P, D, F, G) gut geeignet. Die Linien in dieser Gruppe liegen, ausgenommen von 2 ${}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}S_{0}$, in der Nähe der Stelle, wo sich die Linie 2 ${}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}D_{2}$ ohne elektrisches Feld befindet.

Die Linien $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}P_{1}$, $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}F_{3}$ und $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}G_{4}$ sind "erzwungene" Linien, die nur im elektrischen Felde vorkommen. Die Linien $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}S_{0}$ und $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}D_{2}$ sind nicht "erzwungen". Sie liegen nicht weit von den oben erwähnten Linien und sind auf derselben Platte sichtbar, darum wurden sie auch untersucht, um den Einfluss des magnetischen Feldes auf die Starkkomponenten dieser gewöhnlichen Linien festzustellen.

7

Experimentelle Ergebnisse. Das elektrische Feld zerlegt die Spektrallinien und ändert die Frequenz. Diesen Einfluss kann man auf Kosten der Veränderung der Anfangs- und Endterme setzen. Dasselbe kann man vom Einfluss des magnetischen Feldes sagen. Wenn die beiden Felder zusammen auf Atome wirken, so muss man erwarten, dass die Terme von beiden Feldern beeinflusst werden. Es ist jetzt wichtig, die Änderung der Terme zu zeigen.

Angenommen, dass parallel zu einander stehende magnetische und elektrische Felder auf die Termänderung additiv wirken, kann man schreiben:

$$\Delta v_{nlm} = \Delta v_{nlm}^{(F)} + \Delta v_{nlm}^{(H)}$$

wo $\Delta_{\nu_{nlm}}$ die totale Änderung des Terms ν_{nlm} , $\Delta_{\nu_{nlm}}^{(F)}$ die Änderung, welche vom elektrischen Felde stammt, $\Delta_{\nu_{nlm}}^{(H)}$ die Termänderung, welche vom magnetischen Felde stammt, bezeichnet.

Die vom elektrischen Felde entstandene Termänderung $\Delta v_{nlm}^{(F)}$ kann man für "schwache" Felder nach der Formel von A. Un söld (¹⁸) berechnen. Die in dieser Arbeit benutzte Feldstärke ist jedoch nur für die Terme 2 ${}^{1}P_{1}$ und 5 ${}^{1}S_{0}$ "schwach". Für andere Terme muss man Formel von F oster (¹⁰) gebrauchen. Die Anderung bei der benutzten Feldstärke ist ungefähr linear proportional der Feldstärke. Dadurch kann man $\Delta v_{nlm}^{(F)}$ einfach durch Interpolation der Tabellen von F oster erhalten. Die Term-

änderung	$\Delta v_{nlm}^{(F)}$	ist in	n der	Tabelle	I für	22000	em	angegeben.	

	Tabel	le I		Tabelle II							
i	$\Delta v_{nlm}^{(F)} ($ $ f = 220 $	$\frac{\mathrm{cm}^{-1}}{\mathrm{cm}}$	t	$\Delta v_{nlm} (cm^{-1})$ für $F = 22000 \frac{Volt}{cm}, H = 20000 \text{ Gauss}$							
m	0	<u>.+.</u> 1	<u>+</u> 2	0	+1	- 1	+ 2	- 2			
$2^{1}P_{1}$	- 0,00165 cm $-$ 1	0	_	- 0,00165 cm -1	+ 0,94	- 0,94	-				
51S0	+ 1,40	—		+ 1,40	_	_		_			
5 ¹ P ₁		- 8,67	_	—13,0	- 7,73	— 9,61	_	_			
$5^{1}D_{2}$	+18,9	+17,7	+12,25	+18,9	+18,6		+ 14,1	+10,4			
5 ¹ F ₃	+ 3,90	+ 3,50	+ 0,88	+ 3,90	+ 4,44	+ 2,56	+ 2,76	- 1,00			
5' <i>G</i> 4	—12,9	—12,5	—13,1	12,9	-11,6	-13,4	— 11,2	—15,0			

Die Änderung der magnetischen Quantenzahl im Starkeffekt kann $\Delta m=0, \pm 1$ sein; ($\Delta m=0$ gibt π - und $\Delta m=\pm 1-\sigma$ -Starkkomponenten). Danach kann man theoretisch die in Fig. 2*a* schematisch gegebenen Spektrallinien — die Starkkomponenten — erhalten.

Die Starkkomponenten sind:

1	π	und	1	σ	für	den	Übergang	$2 P_1 - 5 S_0$
2	97	77	2	39	п	72	л	$2 P_1 - 5 P_1$
2	27	19	3	л	39	97	n	$2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}D_{2}$
2	39	n	3	79	99		n	$2 P_1 - 5 F_3$
2	99	59	3	17	и	17	n	$2 P_1 - 5 G_4$

Die Abstände der Linien voneinander (in Fig. 2) sind charakteristisch für die elektrische Feldstärke $F = 22000 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Der angegebene Massstab zeigt die Wellenzahleinheit (1 cm $^{-1}$) an. Man sieht, dass die Abstände klein sind. So befinden sich für den Übergang $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}G_{4}$ alle drei σ-Komponenten in einem Bereich von 0,6 cm⁻¹ und beide π-Komponenten im Bereich von 0,4 cm⁻¹. Ebenso liegen für $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}F_{3}$ die zwei langwelligeren o-Komponenten im Bereich von 0,4 cm⁻¹ und die zwei π -Komponenten auch im Bereich von 1,2 cm⁻¹. Dasselbe kann gesagt werden über 2 ${}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}D_{2}$: die zwei langwelligeren σ -Komponenten, ebenso wie die zwei π -Komponenten, befinden sich in 1,2 cm⁻¹ Abstand voneinander. Ein Spektralbereich von 1 cm⁻¹ in der Umgebung der Gruppe 2 ${}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}Q_{i}$ entspricht 0,12 mm auf der Platte. Wenn die Spektrallinien scharf sind, so ist dieser Abstand gross genug um zwei Linien voneinander zu trennen. Doch für den Übergang $2 P_1 - 5 D_2$ kann man die beiden π -Komponenten und ebenso zwei σ -Komponenten $[2 P_1 (\pm 1) - 5 D_2 (0) \text{ und } 2 P_1 (0) - 5 D_2 (\pm 1)]$ nicht voneinander trennen, obgleich sie sich im Spektralbereich von 1,2 cm⁻¹ befinden, weil diese Komponenten nicht genügend scharf sind. (Hier muss bemerkt werden, dass die magnetischen Quantenzahlen, welche die Übergänge betreffen, in der vorliegenden Mitteilung neben jedem Term in Klammer angegeben werden). Die relativ grosse Unscharfe der Starkkomponenten des Übergangs $2 P_1 - 5 D_2$ in der Gruppe $2 P_1 - 5 Q_i$ kann man leicht verstehen, wenn man die Tabelle I betrachtet, weil für diesen Übergang die $\Delta v_{nlm}^{(F)}$ Werte am grössten sind. So kann man voraussehen, dass man nicht die ganze theoretisch gegebene Anzahl der Spektrallinien auf der Platte bekommen kann, weil sich dort auch ungetrennte, komplexe Linien befinden können.



Fig. 2.

Auf der Platte sind folgende Linien sichtbar:

1	π-	und	1	o-Komponente.	für	den	Übergang	$2 P_1 - 5 S_0$
2			1		"			$2 P_1 - 5 P_1$
1	<i>n</i>	37	2	π	,,	n	л	$2 P_1 - 5 D_2$
1			2	n	,7	33		$2 P_1 - 5 F_3$
1		ж	1	n	11	н		$2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}G_{4}$

Die σ -Komponente $2 {}^{1}P_{1}$ $(\pm 1) - 5 {}^{1}P_{1}$ (0) ist von kleiner Intensität (Foster), darum ist diese Linie auf den Platten nicht sichtbar.

In Fig. 2 sind die Lage und die Abstände der Spektrallinien voneinander dargestellt; die Länge der dort gezeichneten Linien charakterisiert jedoch nicht die Intensität der Spektrallinien, wie das gewöhnlich der Fall ist. Die Intensität der "erzwungenen" Linien steht in komplizierter Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Im "schwachen" elektrischen Feld ist sie dem Quadrat der Feldstärke proportional, aber in stärkeren Feldern ist die Abhängigkeit komplizierter. Das elektrische Feld beeinflusst auch die π - und σ -Komponenten derselben "erzwungenen" Linien auf verschiedene Weise. So nehmen z. B. für die π -Komponenten des Übergangs $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}G_{4}$ die Intensitäten anfangs mit der Feldstärke zu, erreichen ein Maximum, dann verringern sie sich bis Null, um später bei grösserer Feldstärke wieder zuzunehmen; die σ Komponenten dagegen weisen keine Verringerung der Intensität mit der Feldstärke auf.

Streng nach der Theorie kann man hier nicht über unpolarisierte oder partiell polarisierte Starkkomponenten sprechen. Es gibt keine Starkkomponente mit π - und σ -Polarisation gleichzeitig, et gibt nur π - und σ -Komponenten getrennt. Das kommt von der Änderung Δv_{21m} des Endterms $2 \, {}^{1}P_{1}$ im elektrischen Felde. Er wird in zwei Terme zerlegt, welche eine Differenz von 0,00165 cm⁻¹ aufweisen. Diese Differenz liegt immer zwischen je zwei benachbarten π - und σ -Komponenten. So kann keine unpolarisierte oder partiell polarisierte Starkkomponente entstehen. Es ist nicht möglich, die Differenz experimentell zu konstatieren; auch in Fig. 2 kann man sie nicht einzeichnen.

Die Termänderung $\Delta v_{nlm}^{(H)}$, welche vom magnetischen Felde stammt, kann man nach folgender Formel berechnen:

$$\Delta v_{nlm}^{(H)} = m \cdot \frac{e}{m_0} \cdot \frac{1}{4\pi c} \cdot H = m \cdot 4.67 \cdot 10^{-5} \cdot H$$

m — magnetische Quantenzahl, $\frac{e}{m_0}$ — spezifische Ladung des Elektrons, c — Lichtgeschwindigkeit, H — magnetische Feldstärke. Der g-Faktor ist im Singulettsystem des Heliums gleich 1, darum braucht man ihn nicht zu berücksichtigen.

Die totale Termänderung Δv_{nlm} ist in Tabelle II für die elektrische Feldstärke $F = 22000 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und die magnetische Feldstärke H = 20000 Gauss gegeben.

Wiederum ist bei den Termkombinationen die magnetische Quantenzahländerung $\Delta m = 0$ und ± 1 . Beim Quereffekt gibt $\Delta m = 0$ die π - und $\Delta m = \pm 1$ die σ -Zeemankomponenten. Das ist in Fig. 3 für den Übergang 2 ${}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}F_{3}$ schematisch gezeigt.



Fig. 3.

Die π -Komponenten mit dem Übergang $m = \pm 1 \rightarrow m = \pm 1$ haben gleiche Frequenz. Sie fallen zusammen und bilden eine Zeemankomponente. So kann man für $2 P_1 - 5 F_3 2 \pi$ - und 6σ -Komponenten erhalten.

Ähnlich kommt man zu folgendem Schlussergebnis:

der	Übergang	$2 P_1 - 5 S_0$	hat	1	π-	und	2	o-Zeemankomponenten
	"	$2 P_1 - 5 P_1$		2	97	19	4	
	н	$2 P_1 - 5 D_2$	2 11	2	'n	17	6	
п		$2 P_1 - 5 F_3$	31	2	77	79	6	,,
	л	$2 P_1 - 5 G_4$	я	2	n	>>	6	

Das ist am besten in Fig. 2b zu überschen. Die Abstände zwischen den Linien sind charakteristisch für $F = 22000 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und H = 20000 Gauss; auch hier charakterisiert die Linienlänge nicht die Intensität.



Fig. 4.

Statt der theoretisch berechneten Anzahl der Linien kann man experimentell auf der Platte folgende Linien bekommen:

2	$^{1}P_{1}$		5	${}^{1}S_{0}$	hat	1	π-	und	2	σ-Zeemankomponenten
2	${}^{1}P_{1}$		5	${}^{1}P_{1}$	37	2	99	71	2	n
2	$^{1}P_{1}$		5	${}^{1}D_{2}$	73	1	11	n	3	
2	${}^{1}P_{1}$	_	5	${}^{1}F_{3}$	11	1	19	27	4	
2	$^{1}P_{1}$	_	5	1G_4		1			2	

Das ist in Fig. 4 bis 8 mit Hilfe von Mollschen Mikrophotometerkurven dargestellt. In Fig. 4 sind die σ -Zeemankomponenten und in Fig. 5 die π -Zeemankomponenten wiedergegeben; die Bezeichnungen sind dieselben wie in Fig. 2. Bei den Übergängen $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}D_{2}$, $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}F_{3}$ und $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}G_{4}$ liegen die beiden theoretisch zu erwartenden π - Zeemankomponenten, ähnlich wie beide π -Starkkomponenten dieser Übergänge, zu eng zusammen, um sie mit dem Spektrographen trennen zu können.

Es ist schon erwähnt worden, dass die $2 {}^{1}P_{1}(\pm 1) - 5 {}^{1}P_{1}(0) \sigma$ -Starkkomponente eine schr kleine Intensität hat. Darum kann man in Zeemaneffekt nur von der Starkkomponente $2 {}^{1}P_{1}(0) - 5 {}^{1}P_{1}(\pm 1)$ die zwei σ -Zeemankomponenten erhalten.



Im reinen Starkeffekt für $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}D_{2}$ konnte man experimentell zwei σ -Starkkomponenten bekommen (von welchen die eine aus zwei voneinander ungetrennten Linien besteht). Im Zeemaneffekt könnte man vier experimentell getrennte σ -Komponenten erwarten. Mit Sicherheit kann man nur drei erhalten. Die zwei Linien $[2 {}^{1}P_{1} (\pm 1) - 5 {}^{1}D_{2} (\pm 2)$ und $2 {}^{1}P_{1} (-1) - 5 {}^{1}D_{2} (-2)]$ erhält man von der Starkkomponente $2 {}^{1}P_{1} (\pm 1) - 5 {}^{1}D_{2} (\pm 2)$, welche von den anderen entfernt liegt. Die anderen vier Zeemankomponenten $[2 {}^{1}P_{1} (\pm 1) - 5 {}^{1}D_{2} (0), 2 {}^{1}P_{1} (-1) - 5 {}^{1}D_{2} (0),$ $2 {}^{1}P_{1} (0) - 5 {}^{1}D_{2} (\pm 1)$ und $2 {}^{1}P_{1} (0) - 5 {}^{1}D_{2} (-1)]$, welche im Spektral-
bereich von 2,1 cm⁻¹liegen, sind wegen ihrer Diffusität untrennbar und ergeben nur eine breite Linie.

Die Trennung der Zeemankomponenten $2 {}^{1}P_{1}(+1) - 5 {}^{1}D_{2}(+2)$ und $2 {}^{1}P_{1}(-1) - 5 {}^{1}D_{2}(-2)$ ist in Fig. 4 nicht deutlich sichtbar. Fig. 6 stellt die Mikrophotometerkurve einer Platte dar, wo diese Trennung besser ist.



Für die Übergänge $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}F_{3}$ und $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}G_{4}$ gibt jede experimentell erhaltene Starkkomponente entweder eine π - oder zwei σ -Zeemankomponenten, je nachdem, ob die Starkkomponente π - oder σ -Polarisation aufweist.

Auf der Platte, deren Mikrophotometerkurve in Fig. 4 wiedergegeben ist, ist die σ -Zeemankomponente $2 {}^{1}P_{1}$ (+1) - 5 ${}^{1}F_{3}$ (+2) nicht deutlich genug von den anderen σ -Zeemankomponenten, welche von den Starkkomponenten $2 {}^{1}P_{1}$ (0) - 5 ${}^{1}F_{3}$ (+1) und $2 {}^{1}P_{1}$ (±1) - 5 ${}^{1}F_{3}$ (0) stammen, getrennt. Fig. 7 zeigt die Kurve einer anderen Platte, wo die Trennung deutlicher ist.

Theoretisch kann man voraussehen, dass π -Starkkomponenten nur π-Zeemankomponenten und σ-Starkkomponenten nur σ-Zeemankomponenten ergeben können Experimentell kann man das an den Starkkomponenten 2 $P_1(\pm 1) - 5 D_2(\pm 2)$, 2 $P_1(\pm 1) - 5 F_3(\pm 2)$ und 2 $P_1(0)$ $-5 P_1(0)$ prüfen. Die σ -Starkkomponente $2 P_1(+1) - 5 D_2(+2)$ liegt weit entfernt von anderen Linien. Deshalb lässt sich aus Fig. 4 und 5 leicht ersehen, dass diese Starkkomponente nur die o-Zeemankomponenten ergibt. Von der σ -Starkkomponente 2 ${}^{1}P_{1}$ (+ 1) - $-5 \, {}^{1}F_{3}$ (+ 2) kann man das nicht so leicht behaupten, weil diese Komponente nicht allein liegt. Die fraglichen π -Zeemankomponenten dieser Linie werden vielleicht nur auf der Kurve (Fig. 5) nicht von den benachbarten π -Zeemankomponenten getrennt. Es ist auch schwierig, diese Frage durch Messung der Abstände von den anderen Linien zu entscheiden. Um obige Frage zu klären, wurde eine Aufnahme mit einer $\frac{1}{4}$ -Platte gemacht So erhielt man auf der photographischen Platte die π - und J-Zeemankomponenten zusammen. Die Mikrophotometerkurve dieser Aufnahme ist in Fig. 8 wiedergegeben. Dort kann man deutlich die o-Zeemankomponenten $2 P_3 (+1) - 5 F_3 (+2)$ und $2 P_1 (-1) - 2 F_3 (-2)$ erblicken, jedoch ist zwischen ihnen (gerade dort sollte die fragliche π -Komponente auftreten) keine π -Zeemankomponente sichtbar. In der Nähe beider Linien befindet sich eine Linie, welche die π - und σ -Zeemankomponenten der benachbarten Starkkomponenten enthält. So ergibt die σ -Starkkomponente 2 P_1 (± 1) - 5 F_3 (± 2) auch nur σ - und keine π -Zeemankomponenten. Die σ -Starkkomponente 2 P_1 (+ 1) - 5 P_1 (0) ist von sehr schwacher Intensität. Experimentell konnte ich sie sowie die von ihr stammenden o-Zeemankomponenten nicht erhalten. Nur um 0.00165 cm⁻¹ von ihr entfernt liegt die benachbarte π -Starkkomponente $2 P_1(0) - 5 P_1(0)$ von genügend starker Intensität; aber in Fig. 4 befindet sich an dieser Stelle keine o-Zeemankomponente. D. h die π -Starkkomponenten geben ebenfalls nur π -Zeemankomponenten.

Zusammenfassend kann man sagen: jede π -Starkkomponente gibt nur eine π -Zeemankomponente, und jede σ -Starkkomponente gibt nur zwei σ -Zeemankomponenten, welche sich in "normalem" Abstande voneinander befinden.

Die Intensitäten der von einer σ -Starkkomponente stammenden beiden σ -Zeemankomponenten sind einander gleich. Man muss aber betonen, dass hier die gewöhnlichen Intensitätsregeln des Zeemaneffekts nicht anwendbar sind. So z. B. ist die Regel: "im Quereffekt sind die Summen der Intensitäten aller π - und σ -Komponenten einander gleich", nicht erfüllt, wenn man nur die π - und σ -Zeemankomponenten berücksichtigt, welche von einer Starkkomponente stammen. Das kommt daher, dass die Starkkomponenten nicht unpolarisiert, sondern fest mit einer Polarisation verbunden sind. Jede Starkkomponente ergibt Zeemankomponenten nur mit einer Polarisation, d. h. die Summe der Intensitäten der Zeemankomponenten mit der anderen Polarisation ist immer gleich Null.

Als Beispiel kann man die Zeemankomponenten der σ -Starkkomponenten 2 ${}^{1}P_{1}$ (\pm 1) — 5 ${}^{1}D_{2}$ (\pm 2) und 2 ${}^{1}P_{1}$ (\pm 1) — 5 ${}^{1}F_{3}$ (\pm 2) und der π -Starkkomponente 2 ${}^{1}P_{1}$ (0) — 5 ${}^{1}P_{1}$ (0) erwähnen.

Diese Regel gilt für die "erzwungenen" Linien auch dann nicht, wenn man statt der Zeemankomponenten, welche von einer Starkkomponente kommen, die Zeemankomponenten nimmt, welche von mehreren Starkkomponenten mit konstanten Haupt- und Nebenquantenzahlen kommen. Z. B. ist für den Übergang $2 P_1 - 5 G_4$, bei elektrischer Feldstärke $F = 22000 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, die Summe der Intensitäten der beiden π -Zeemankomponenten kleiner, als die Summe der Intensitäten aller sechs σ -Zeemankomponenten. Das Verhältnis der beiden Summen ist sehr von der elektrischen Feldstärke abhängig.

Ein anderes Beispiel bildet der Übergang $2 {}^{1}P_{1} - 5 {}^{1}P_{1}$. Hier ist die Summe der Intensitäten der beiden π -Zeemankomponenten grösser als die Summe der Intensitäten aller vier σ -Zeemankomponenten.

Auch die Regel, welche von der Intensität der π -Zeemankomponente handelt, wenn der Übergang $j \rightarrow j$ stattfindet, gilt für die "erzwungenen Linien nicht Nach dieser Regel ist die Intensität der π -Zeemankomponente bei dem Übergang $j \rightarrow j$ proportional zu m^2 . Die π -Zeemankomponente $2 {}^{1}P_1$ (0) — $5 {}^{1}P_1$ (0) müsste eine Intensität haben, die gleich Null ist. Doch ist das nicht der Fall, wie man in Fig. 5 sehen kann.

Zus ammenfassung. Mit einer LoSurdo-Röhre im Elektromagneten wird der Zeemaneffekt (Quereffekt) der Starkkomponenten der "erzwungenen" und "gewöhnlichen" Linien des Übergangs $2 {}^{1}P_{1}$ — $5 {}^{1}Q_{j}$ (Q = S, P, D, F, G) im Heliumspektrum untersucht. Das magnetische Feld ist parallel dem elektrischen Felde gerichtet. Jede π -Starkkomponente gibt nur eine π -Zeemankomponente und jede σ -Starkkomponente gibt nur zwei σ -Zeemankomponenten, die sich in "normalen" Abstand voneinander befinden. Die von einer σ -Starkkomponente erhaltenen zwei σ -Zeemankomponenten haben gleiche Intensitäten. Die Intensitätsregeln für den Zeemaneffekt: 1) in Quereffekt sind die Summen der Intensitäten den π - und σ -Komponenten einander gleich und 2) die Intensität der π -Zeemankomponenten bei dem Übergang $j \rightarrow j$ ist proportional zu m^{2} , gelten für "erzwungene" Linien nicht. Die erste Regel gilt auch für "gewöhnliche" Linien nicht, wenn man die Zeemankomponenten nimmt, welche von einer Starkkomponente kommen.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die herzliche Aufnahme in seinem Institut, für die Anregung zu dieser Arbeit und die fortwährende Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ebenso möchte ich dem Ministerium für Kultus und Unterricht in Polen für das Stipendium, das mir den Aufenthalt im hiesigen Institut ermöglichte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

> Institut für Experimentalphysik der Universität von Józef Piłsudski in Warschau.

LITERATUR.

- (1) I. Koch, Ann. d. Phys. 48, 98, 1914.
- (2) Runge u. Paschen, Berl. Ber. 1895.
- (3) Ritz, Phys. ZS. 9, 521, 1908.
- (4) J. Stark, Ann. d. Phys. 56, 577, 1918.
- (5) H. Nyquist, Phys. Rev. 10, 226, 1917.
- (6) R. Brunetti, Lincei Rend. 24, 1915.
- (7) G. Liebert, Ann. d. Phys. 56, 604, 1918.
- (8) N. Bohr, The Quantum Theory of Line Spectra, Part. III.
- (9) W. Tschulanowsky, ZS. für Phys. 16, 300, 1923.

(10) I. S. Foster, Phys. Rev. 23, 293, and 667, 1924; Proc. Roy. Soc. 114, 47, 1927; Proc. Roy. Soc. 117, 137, 1927; Proc. Roy. Soc. 122, 599, 1929; Proc. Roy. Soc. 131, 133, 1931.

 (¹¹) Y. Ishida, Nature 122, 277, 1928. K. Sjögren, Exp. Untersuch. des Starkeffekts bei H und He, 1934. Y. Ishida u. G. Kamijima, Scient. Pap. 9, 117, 1928. Y. Ishida u. T. Tamura, Scient. Pap. 13, 115, 1930. Y. Ishida, Scient. Pap. 14, 49, 1930.

- (12) W. Pauli, Math.-Phys. Mitt. d. dän. Ges. d. Wiss. 7, Nr. 3, 1925.
- (13) B. Milianczuk, Acta Phys. Polon. 111, 123, 1934.
- (14) Y. Fujioka, Scient. Pap. 10, 99, 1929.
- (15) T. Takamine u. W. Werner, Naturwiss. 14, 47, 1926.
- (16) J. M. Dewey, Phys. Rev. 28, 1108, 1926; Phys. Rev. 30, 770, 1927.
- (17) A. Garbasso, Phys. ZS. 15, 729, 1914.
- (18) A. Unsöld, Ann. d. Phys. 82, 390, 1927.

Eingegangen am 15. November 1935.

Brunon Piekara.

O anomalnem zachowaniu się stałej dielektrycznej niektórych kwasów organicznych w okolicy punktu krzepnięcia.

Sur une anomalie de la constante diélectrique de quelques acides organiques au voisinage du point de solidification.

Sommaire.

L'auteur a trouvé une anomalie qui se produit pendant le refroidissement des acides oléique, stéarique et palmitique fondus. La constante diélectrique, notamment, augmente brusquement au moment de la solidification et tombe ensuite jusqu'à la valeur correspondant à l'acide solide (fig. 1). On n'a pas observé cette anomalie pour les acides acétique, caprylique et monochloracétique. Ces expériences ont été effectuées pour des longueurs d'onde entre 200 et 3000 m. On sait que M. J. Errera¹) a trouvé un effet pareil (mais beaucoup plus fort) dans l'acide acétique qui, toutefois, ne se manifeste que pour les fréquences sonores ($v = 680 \text{ sec}^{-1}$). Il l'explique par l'hypothèse d'une association colloïdale qui se produit au voisinage du point de solidification. Pour pouvoir rendre compte de l'effet observé dans nos conditions, c'est-à-dire pour des fréquences relativement élevées, il faut admettre que la phase colloïdale est composée de particules beaucoup plus petites (comme dans un gel⁵)).

On a cherché à vérifier cette hypothèse en étudiant la constante diélectrique des mélanges de l'acide palmitique avec l'hexane de différentes concentrations. On voit de la fig. 2 que la courbe de solidification se compose de deux parties: l'une (AB) dans laquelle la constante diélectrique (comme dans un gel cf.⁵)) croit et l'autre (BC) dans laquelle elle diminue plus ou moins brusquement.

Laboratoire de Physique du Lycée im. Sulkowskich à Rydzyna.

Manuscrit reçu le 27 novembre 1935.

1. Wstęp.

Podczas badania stałej dielektrycznej roztopionego kwasu palmitynowego (przy dług. fali $\lambda = 200$ m) zauważyłem, że w chwili zestalania stała dielektryczna gwałtownie w z r a s t a, a dopiero potem spada, również gwałtownie, do wartości niższej aniżeli dla cieczy. Druga część tego procesu (spadek stałej dielektrycznej) jest zjawiskiem normalnem, charakterystycznem dla cieczy dipolowych. Natomiast część pierwsza (nagły wzrost) jest pewną nienormalnością, którą obserwować można tylko dla kilku wyższych kwasów szeregu tłuszczowego. Podobną anomalję, ale występującą tylko dla częstości słyszalnych (680 sek⁻¹), znalazł E r r er a ¹) w kwasie octowym; anomalja ta nie pojawia się dla częstości wyższych, odpowiadających fali o długości 10³ m. Właśnie w tym obszarze pojawia się anomalja w kwasie palmitynowym.

Skok stałej dielektrycznej w kwasie octowym przypisuje Errera powstawaniu fazy koloidalnej, poprzedzającej stan stały. Można przypuścić, że cząsteczki tej fazy koloidalnej (przypominającej żel) stają się większe i, jeśli częstość drgań pola zewnętrznego jest dostatecznie mała, nadążają w takt jego drgań, powodując chwilowy wzrost stałej dielektrycznej. Gdy częstość drgań pola zwiększymy, wtedy cząstki wytworzonej fazy koloidalnej nie nadążą się ustawiać i spowodują odrazu nagłe zmniejszenie się stałej dielektrycznej (zjawisko normalne). Jeśli cząstki owej przejściowej fazy koloidalnej nie posiadają momentów elektrycznych, to, oczywiście, skoku stałej dielektrycznej nie będzie. I rzeczywiście anomalja ta nie występuje w takich cieczach, jak benzen i t. p.

Fakt występowania skoku stałej dielektrycznej w kwasie palmitynowym dla częstości tak wielkich ($\sim 10^6$ sek⁻¹), dla których skok ten nie pojawia się w kwasie octowym, zdaje się świadczyć o tem, że cząstki fazy koloidalnej, występującej w pobliżu punktu krzepnięcia w kwasie palmitynowym są znacznie mniejsze aniżeli w kwasie octowym.

Zadaniem tej pracy było bliższe zbadanie przebiegu stałej dielektrycznej różnych kwasów organicznych w pobliżu punktu krzepnięcia, szczególnie w zależności od długości fali.

¹) J. Errera, Trans. of the Faraday Soc. 24, 162, 1928. "Polarisation Diélectrique", Paris 1928. Według podanego przez Errerę wykresu (str. 129), stała dielektryczna kwasu octowego rośnie wraz z malejącą temperaturą. Wielokrotnie powtarzane przez nas doświadczenia wykazują, że jest przeciwnie: stała dielektryczna kwasu octowego rośnie wraz z temperaturą (por. A. Piekara i B. Piekara, C. R. 198, 1018, 1934).

2. Aparatura.

Pomiary stałej dielektrycznej wykonane były metodą rezonansową²). Cewki obydwu obwodów: nadawczego i rezonansowego ustawiono w takiej odległości, przy której nie występowało zwrotne oddziaływanie obwodu rezonansowego na nadawczy. Cewki te wymieniać można było dla otrzymywania różnych długości fal (od 200 do 3000 m). Metoda powyższa pozwalała mierzyć stałą dielektryczną z dokładnością do \pm 0,001.

W obwodzie rezonansowym, równolegle do kondensatora obrotowego, włączony był kondensator mierniczy. Okładki jego stanowiły dwa cylindry platynowe wtopione w dwie rury ze szkła termometrycznego. Kondensator ten zanurzony był w termostacie, wypełnionym olejem parafinowym; specjalne urządzenie do krążenia oleju zapewniało stałość temperatury. Temperaturę wewnątrz kondensatora mierzono wycechowanym termoelementem. Aparatura ta używana była już do pomiarów dipolowych i opisana została szczegółowo na innem miejscu³). Kondensator mierniczy został wycechowany oczyszczonym benzenem, którego stała dielektryczna jest dokładnie znaleziona⁴). Z równań

$$c_1 = \varepsilon_1 c_0 + k$$
$$c_2 = \varepsilon_2 c_0 + k$$

(gdzie c_1 — pojemność kondensatora z powietrzem (ε_1), c_2 — pojemność kondensatora z benzenem (ε_2)) obliczono $\frac{dC_0}{dt}$ i $\frac{dk}{dt}$. Dla znalezienia stałej dielektrycznej badanej cieczy (ε) wystarczy zmierzyć pojemność kondensatora ż tą cieczą w dowolnej temperaturze. Stałą dielektryczną ε oblicza się z równania.

$$C = \varepsilon C_0 + k.$$

3. Wyniki pomiarów.

1. Kwasy: jednochlorooctowy, octowy, kaprylowy, palmitynowy, stearynowy i oleinowy.

Każda ciecz przed pomiarem była wykrystalizowana kilka razy w próżni (w celu usunięcia rozpuszczonego w niej powietrza) i natych-

²⁾ Vid. A. Piekara: Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz. 111, 313, 1928.

³) A. Piekara, Bull. de l'Acad. Pol., 305, 1933.

⁴⁾ L. Harshorn i D. Oliver: Proc. Roy. Soc. A, 123, 664, 1929.

miast użyta do pomiarów. Rezultaty ich przedstawione są na wykresie (rys. 1). Widoczne jest, że kwas kaprylowy (C_7H_{15} . COOH) daje przebieg stałej dielektrycznej normalny, t. zn. nagły jej spadek w momencie zestalania. Zupełnie podobnie zachowuje się stała dielektryczna kwasów octowego i chlorooctowego (nie zamieszczonych na wykresie). Tymczasem stała dielektryczna pozostałych kwasów zachowuje się inaczej: w momencie zestalania wartość jej nagle wzrasta i w przedziale temperatur ok. $0,2^{\circ}$ gwałtownie spada. Wyjątek stanowi tu kwas oleinowy ($C_{17}H_{38}$. COOH),



dla którego skok stałej dielektrycznej rozciągnięty jest bardziej na skali temperatur. Część wykresu *AB* otrzymana została na skutek przechłodzenia kwasu. Poniższa tabela podaje wartości stałej dielektrycznej (ε) w różnych temperaturach i wielkości skoku ($\Delta \varepsilon$) przy długości fali $\lambda = 200$ m. Podobne pomiary, przeprowadzone dla fal o długości $\lambda = 500$ m i $\lambda = 3000$ m, dały w wyniku wartości $\Delta \varepsilon$ nieróżniące się w granicach błędu doświadczalnego od wartości powyższych.

Znalezione dla tych kwasów anomalje stałej dielektrycznej można również tłumaczyć powstaniem przejściowem fazy żelowej (co Errera przypuścił dla kwasu octowego), której cząstki, pomimo zestalenia się cieczy są zadziwiająco ruchliwe⁶). Przypuszczenie to popiera serja pomiarów wykonana z mieszaninami kwasu palmitynowego i heksanu.

⁵) Przypuszczenie podobne wynikało z doświadczeń A. Piekary i B. Piekary nad stałą dielektryczną roztworów żelatyny (Koll.-ZS., 73, 273, 1935; C. R. 198, 803, 1934).

Kwas	t ⁰	ε	Δε - 103	Uwagi
Kaprylowy C ₇ H ₁₅ .COOH	30,1° 20,3° 15,8° 14,8°	2,446 2,446 2,437 2,347	-	stały
Oleinowy C ₁₇ H ₃₃ .COOH	$\begin{array}{c} 21,9^{0} \\ 15,15^{0} \\ 10,2^{0} \\ 8,3^{0} \\ 7,15^{0} \\ 6,1^{0} \\ 7,4^{0} \\ 5,8^{0} \\ 4,3^{0} \\ 2,3^{0} \\ 1,8^{0} \end{array}$	2,430 2,437 2,442 2,444 2,444 2,445 2,445 2,448 2,456 2,451 2,435 2,432	12) przechło- dzony krzepnie
Palmitynowy C ₁₅ H ₃₁ . COOH	69,7° 62,4° 61,0° 61,0° 61,0° 60,6°	2,240 2,243 2,250 2,258 2,267 2,178	24	krzepnie
Stearynowy C ₁₇ H ₃₅ .COOH	74,5° 68,4° 67,1° 67,1° 67,1° 67,1° 67,1° 65,9°	2,224 2,226 2,228 2,232 2,236 2,238 2,135	12	krzepnie

2. Mieszaniny kwasu palmitynowego i heksanu.

Kwas palmitynowy rozpuszcza się w heksanie na gorąco. Podczas oziębiania zaobserwować można w pewnej temperaturze (zależnej od stężenia) lekkie zmętnienie, poczem cała mieszanina krzepnie na masę żelistą, miękka, stopniowo (w zależności od stężenia i czasu) twardniejącą.

Wykonane zostały pomiary z sześcioma różnemi stężeniami. Wyniki ich przedstawiają wykresy na rys. 2. Kółka puste oznaczają serję pomiarów, wykonywanych podczas obniżania temperatury; kółka pełne oznaczają serję pomiarów, wykonywanych w drodze odwrotnej, t. zn. podczas ogrzewania. Przed każdym pomiarem zestalano ciecz kilka razy, w celu usunięcia powietrza. Wykresy 1. i 2. przedstawiają przebieg stałej dielektrycznej między 45° i 0,5° C. Oba wykresy są linją prawie prostą (pierwszy z nich dokładnie), mimo iż mieszaniny zestalają się (pierwsza w temperaturze 29,5°, druga w temperaturze 31,4°). Wykres 3. składa się z dwóch części, oznaczonych pojedyńczemi strzałkami. Pierwsza część wykresu

307

8

przedstawia również linję prawie prostą. Część drugą otrzymano po powtórnem obniżeniu temperatury do 20° i trzymaniu w niej mieszaniny zestalonej około 5 godzin, a następnie po stopniowem podwyższeniu temperatury. Jest to krzywa w rodzaju krzywej histerezy charakterystyczna dla roztworów żelujących °). Wykresy 4., 5. i 6. przedstawiają krzywe histerezy stałej dielektrycznej mieszanin o większych stężeniach.



Z przeglądu tych krzywych widocznem jest, że dla stężeń dostatecznie dużych proces krzepnięcia tych mieszanin składa się z dwóch części: w pierwszej (AB) cząstki, pomimo skrzepnięcia ośrodka, posiadają nadal dużą ruchliwość, jak w żelach, co się objawia ciągłym wzrostem stałej dielektrycznej; w drugiej części (BC) — następuje dalej idące zamrożenie cząstek, co powoduje spadek stałej dielektrycznej mniej lub więcej nagły, zależnie od stężenia.

Być może, że faza owego żelu, która tu rozciąga się na obszarze 10° i więcej, w czystym kwasie redukuje się do fazy przejściowej w bezpośredniem sąsiedztwie punktu krzepnięcia. Wówczas obserwowany skok stałej dielektrycznej w momencie krzepnięcia byłby wypadkową dwóch czynników: podwyższenia stałej dielektrycznej na skutek fazy przejściowej, oraz jednoczesnego obniżenia na skutek wydzielającej się fazy stałej.

⁶) A. Piekara i B. Piekara, l. c.,

Streszczenie wyników.

1. Znaleziono, że krzepnięciu kwasów palmitynowego, stearynowego i oleinowego towarzyszy gwałtowny wzrost stałej dielektrycznej, poczem dopiero następuje normalny spadek.

2. Sprawdzono, że w granicach długości fal od 200 m do 3000 m skok stałej dielektrycznej w momencie zestalania nie zmienia dostrzegalnie swej wielkości.

3. Sprawdzono, że dla fal o długości $\lambda = 200$ m nie występuje anomalja stałej dielektrycznej kwasów octowego, kaprylowego i jednochlorooctowego.

4. Dla mieszaniny kwasu palmitynowego i heksanu znaleziono (w pewnych granicach temperatur) większą stałą dielektryczną w fazie stałej niż w ciekłej.

Pragnę na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie Panu Dyrektorowi Tadeuszowi Łopuszańskiemu za pomoc, która umożliwiła mi wykonanie tej pracy oraz za żywe interesowanie się jej postępami.

Wyrażam również podziękowanie mojemu nauczycielowi i bratu Panu Dr. Arkadjuszowi Piekarze, pod którego kierunkiem wykonałem tę pracę.

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 27 listopada 1935.



A. Jabtoński.

Weitere Versuche über die negative Polarisation der Phosphoreszenz.

Dalsze badania ujemnej polaryzacji fosforescencji.

Streszczenie.

W pracy niniejszej autor podaje wyniki pomiarów stopnia polaryzacji pasm fosforescencji, występujących w temperaturach niskich w dwójłomnych fosforach celofanowych (fosfor celofanowy - zabarwiona przez adsorbcję odpowiedniego barwnika błonka celofanowa). Zastosowana do pomiarów aparature przedstawiają schematycznie rys. 1, 2 i 3 tekstu niemieckiego. Analizator, w zasadzie podobny do analizatora Cornu (rys. 1), odznacza się wielką świetlnością i pozwala mierzyć zarówno dodatnia jak i ujemna polaryzacje. Fosfor badany umieszczano w odpowiedniej ramce w dewarze kwarcowym D, zaopatrzonym w płaskorównoległe okienka F. Za fosforoskop służyły dwie tarcze wirujące z otworami S. S. Poprzednio (Bull. de l'Acad. Pol. (A), 30, 1935) stwierdzono zapomocą opisanej wyżej aparatury, że fosforescencja fosforu trypaflawinocelofanowego w temperaturze ciekłego powietrza jest spolaryzowana ujemnie. Pomiary te obarczone były jeszcze pewnemi błędami systematycznemi, niezbyt zresztą wielkiemi, które nie mogły zatrzeć charakterystycznych cech zjawiska. Przy dalszych badaniach usunięte zostały źródła wspomnianych błędów systematycznych. W wyniku tych badań stwierdzono, że ujemnie jest spolaryzowane również i występujące w niskich temperaturach pasmo fosforescencji fosforu euchryzynowocelofanowego. Fosforescencja żółci rodulinowej w niskich temperaturach jest spolaryzowana dodatnio, jednakże w stopniu znacznie niższym niż fosforescencja w temperaturze pokojowej (patrz tabelę 1). Oprócz wyżej wspomnianych pomiarów polaryzacji fosforescencji dwójłomnych fosforów celofanowych, wykonano pomiar stopnia polaryzacji fosforescencji występującej w temperaturze niskiej w izotropowej płytce celonowej zabarwionej euchryzyną; fosforescencja ta okazała się w nieznacznym stopniu spolaryzowana ujemnie.

Mierzony stopień polaryzacji fotoluminescencji fosforu dwójłomnego zależy, jak stwierdzono poprzednio (Acta Phys. Pol. 3, 421, 1934), od jego azymutu. Krzywa (rys. 4) przedstawia tę zależność dla fosforescencji fosforu euchryzynowocelofanowego w temperaturze pokojowej (polaryzacja dodatnia) oraz dla fosforescencji tegoż fosforu w temperaturze ciekłego powietrza (polaryzacja ujemna).

Wzory wyprowadzone dla zależności stopnia polaryzacji od azymutu fosforu oraz wzór wiążący stopień polaryzacji fotoluminescencji wzbudzonej światłem naturalnem, z wartościami stopnia polaryzacji w dwóch maximach krzywej typu przedstawionego na rys. 4, wyprowadzone w zacytowanej wyżej pracy (Acta Phys. Pol., l. c.), ważne dla fotoluminescencji w temperaturze pokojowej przy zastosowanem w poprzedniej pracy wzbudzeniu, nie stosują się do przypadku fosforescencji, występującej w temperaturach niskich (por. A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 96, 236. 1935).

> Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie.

Rękopis otrzymany dn. 30 listopada 1935.

§ 1. Einleitung.

Färbt man ein Cellophanblättchen durch Adsorption eines geeigneten Farbstoffes an, so wird es fluoreszenz- und meistens auch phosphoreszenzfähig. Ist die Temperatur eines solchen "Cellophanphosphors" hoch genug, so ist die spektrale Lage der in dem Phosphoreszenzspektrum beobachteten Bande mit der spektralen Lage der Fluoreszenzbande identisch. Das Ausgangsniveau ist offenbar für die beiden Emissionsprozesse dasselbe. Die Phosphoreszenzfähigkeit ist durch die Existenz eines metastabilen Niveaus M im Molekül zu erklären, das unterhalb des Ausgangsniveaus der Fluoreszenz (welches wir mit F bezeichnen wollen) gelegen ist. Das durch Lichtabsorption zum Zustand F erregte Molekül kann entweder die Fluoreszenzbande $F \rightarrow N$ emittieren (N— Grundniveau), oder auch in den metastabilen Zustand M geraten und von diesem auf Kosten der thermischen Energie wieder in den Zustand F gehoben werden, um erst dann die $F \rightarrow N$ -Bande zu emittieren¹). Für solche Phosphoreszenzbaden ist derselbe Grundpolarisationsgrad zu erwarten, wie für die $F \rightarrow N$ -Fluoreszenz-Banden²). Bei tiefen Temperaturen können direkte Übergänge vom metastabilen Niveau nach dem Grundniveau $(M \rightarrow N)$ stattfinden; allerdings, wenn mehrere metastabile Niveaus vorhanden sind, so kann das Ausgangsniveau der $M \rightarrow N$ -Bande von dem obenerwähnten, bei der Emission der $F \rightarrow N$ -Phosphoreszenzbande eine Rolle spielenden metastabilen Niveau, verschieden sein³). Wir wollen schlechtweg die beiden Phosphoreszenzbandentypen durch die Bezeichnung $F \rightarrow N$ - bzw. $M \rightarrow N$ -Phosphoreszenzbande unterscheiden. Die $F \rightarrow N$ -Phosphoreszenzbanden treten bei der Zimmertemperatur, die $M \rightarrow N$ -Banden bei den tiefen Temperaturen auf.

In einer früheren Arbeit des Verfassers wurden die Resultate der Messungen des Polarisationsgrades der Fluoreszenz- und $F \rightarrow N$ -Phosphoreszenzbanden mitgeteilt⁴). Weitere Messungen wurden dem Polarisationsgrade der $M \rightarrow N$ -Phosphoreszenzbanden gewidmet. Die erste Messung wurde mit einem Trypaflavincellophanphosphor ausgeführt. Sie ergab eine n egative Polarisation für die $M \rightarrow N$ -Bande dieses Phosphors: die Vorzugsrichtung der Emission findet senkrecht zur Schwingungsrichtung des polarisierten primären Lichtes statt. Diese Beobachtung wurde in einer kurzen (vorläufigen) Mitteilung beschrieben⁵). Weitere Beobachtungen wurden in einer der Theorie der Polarisation der Photolumineszenz gewidmeten Arbeit⁶) kurz erwähnt. Es sollen nun hier die Beobachtungen über die Polarisation der $M \rightarrow N$ -Banden näher beschrieben werden. Dabei wird vorausgesetzt, um Wiederholungen zu vermeiden, dass dem Leser der Inhalt der Arbeiten I und II bekannt ist.

¹) F. Perrin, Ann. de phys. 12, 169, 1929. A. Jabłoński, Nature 131, 839, 1933 und ZS. f. Phys. 94, 38, 1935.

²) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 96, 236, 1925.

³) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 94, 38, 1935 und H. Vogels, Etude Expérimentale de la Fluorescence et de la Phosphorescence des Colorants Adsorbés sur Gels Colloïdaux (Dissertation, Université Libre, Bruxelles). Für die Möglichkeit die Dissertation vor der Publikation lesen zu können, möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Pringsheim herzlich danken.

4) A. Jabłoński, Nature 133, 140, 1934 und Acta Phys. Pol. 3, 421, 1934 (im folgenden als I zitiert!).

⁵) A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A) Seite 30, 1935 (im folgendem als II zitiert).

6) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 96, 238 (Fussnote 2), 1935.

§ 2. Versuchsanordnung.

Die in früheren Versuchen (I) benutzte Anordnung zur Untersu. chung der Polarisation der Photolumineszenz der Cellophanphosphore (Savart-Analysator mit Glasplattensatz) hatte zwei Nachteile: sie war lichtschwach und nur zu Messungen der positiven Polarisation geeignet. Es wurde deshalb eine neue, im Prinzip der Cornuschen gleiche Anordnung gewählt. Der benutzte Analysator besteht (Fig. 1) im wesentlichen aus einem Gitter C, einen Wollastonprisma W und einen Nicol N. Alles (einschliesslich 2 Linsen L) auf einer kurzen Zeiss-Schiene montiert. Das Gitter wurde aus einer Messingplatte angefertigt und bestand aus einer Reihe in 1 mm Abstand voneinander ausgeschnittenen 1 mm breiten Spalten. Durch Verschiebung des Wollastonprismas längs der Schiene konnte erreicht werden, dass die beiden durch das Prisma sichtbaren Bilder des Gitters genau um die Spaltbildbreite gegeneinander verschoben erschienen. Im Fall gleicher Intensität der beiden Bilder war durch das Wollastonprisma ein gleichmässig helles Gesichtsfeld zu sehen.¹) Sind die Intensitäten der beiden Komponenten $(I_x \text{ und } I_y)$ verschieden, so sind dunklere Streifen auf hellerem Grunde zu sehen. Durch Drehung des Nicols N kann man die Helligkeitsunterschiede ausgleichen. Bezeichnen wir mit a den Winkel zwischen der Nicol-Schwingungsrichtung und der y-Achse, so gilt (wenn man von der eventuellen Unsymmetrie des Analysators absieht) bei gleichmässiger Helligkeit des Gesichtsfeldes:

$$I_y \cos^2 \alpha = I_x \sin^2 \alpha.$$

Daraus berechnet sich der Depolarisationsgrad des analysierten Lichtes zu:

$$\rho = \frac{I_x}{I_y} = \operatorname{ctg}^2 \alpha$$

und der Polarisationsgrad:

$$P = \frac{1-\rho}{1+\rho} = \frac{1-\operatorname{ctg}^2 \alpha}{1+\operatorname{ctg}^2 \alpha} = -\cos 2\alpha.$$

Um jede Unsymmetrie des Analysators auszuschalten, wurde jede Messung in 4 verschiedenen Lagen des Nicols und in 2 Lagen des Wollastons²) (also insgesamt 8 Ablesungen) ausgeführt. Zur Berechnung des

¹⁾ Ist der Spaltabstand nicht genau genug der Spaltbreite gleich, so bleibt die Begrenzung der einzelnen Felder immer bemerkbar, wodurch jedoch die Einstellgenauigkeit kaum beeinträchtigt wird.

²) Die sich um 180^o unterschieden.

Polarisationsgrades wurde der Mittelwert des Winkels α benutzt. Dieses Verfahren dürfte wohl für unsere Zwecke genügend genaue Resultate liefern. Die ersten in der Mitteilung II beschriebenen Messungen wurden nur bei zwei Lagen des Nicols bei festgehaltener Lage des Wollastons ausgeführt und sind daher mit einem kleinem systematischen Fehler behaftet, der allerdings nicht den allgemeinen Charakter der untersuchten Erscheinung verfälschen vermochte.



Fig. 1.

Anordnung zur Untersuchung der Polarisation der Phosphoreszenz der doppelbrechenden Phosphoren bei den tiefen Temperaturen.

Q — Lichtquelle, K — wassergefüllter Leyboldstrog, G — Glansches Prisma, S, S — rotierende Lochscheiben, D — Dewargefäss, P — der zu untersuchende Phosphor, F — planparallele Fenster, T — Teilkreis, L — Linsen, I — Irisblende, C — Gitter, W — Wollastonprisma, N — Nicol.

Die im Analysator benutzten Linsen spielen bloss eine sekundäre Rolle. Analysiert man das aus einer gleichmässig intensiv leuchtender Fläche austretende Licht, so sind die Linsen überhaupt überflüssig. Ohne Linsen ist die Anordnung so lichtstark, dass z. B. die Polarisation des in dem Luftstaub zerstreuten Lichtes einer Bogenlampe noch leicht messbar ist. Ist die leuchtende Fläche nicht gross genug oder die Intensität nicht genügend gleichmässig auf der leuchtenden Fläche verteilt (wie es tatsächlich bei der Phosphoreszenz unserer Phosphore der Fall ist), so ist es zweckmässig, die Linsen zu benutzen. Sie sind so einzustellen, das man (bei geeigneter Nicoleinstellung) nicht den Phosphor selbst, sondern ein gleichmässig leuchtendes Gesichtsfeld sieht. Ausserdem muss das Gitter scharf sichtbar und jedes von der beiden aus dem Analysator austretenden Lichtbündeln genügende Divergenz besitzen. Ist die letzte Bedingung nicht erfüllt, so ändert sich das Intensitätsverhältnis zweier Bilder bei der Bewegung des Auges — es sind dann offenbar keine Messungen möglich. Bei richtiger Einstellung der Linsen ist jedoch die Methode vollkommen brauchbar.

Als erregende Lichtquelle (Q, Fig. 1) wurde eine Weule-Kohlenbogenlampe von Zeiss mit Kondensor L und Irisblende I angewendet. Die erregende Strahlung passierte einen wassergefüllten Leyboldstrog K



Fig. 2.

Phosphoroskop von oben gesehen. M — Elektromotor, A — die Stelle, an der sich der Analysator befindet, Q — Lichtquelle (Weule-Bogenlampe), S, S — rotierende Lochscheiben, D — Dewargefäss, P — Phosphor.

und ein Glansches Prisma G (dessen Schwingungsrichtung parallel der y-Achse des Analysators war). Der zu untersuchende Cellophanphosphor P befand sich in einem Quarzdewargefäss mit planparallelen Fenstern F. Als Phosphoroskop wurden zwei rotierende Lochscheiben S, S benutzt, die mit einem kleinem Elektromotor M (Fig. 2) betrieben wurden. Die Konstruktion der Einlage in das Dewargefäss ist aus der Fig. 3 ersichtlich. Das in seiner Ebene drehbare Rähmchen mit dem Phosphor

war durch einen dünnen Draht D mit dem Teilkreis T verbunden. Das Rähmchen und der Teilkreis waren von genau gleichem äusseren Durchmesser. Durch Drehen des Kreises T konnte der Phosphor P gedreht, also sein Azimut geändert werden. Die Azimute des Phosphors sind auf dem Teilkreis T abzulesen. Das Decklein B war aus Bakelit und die Stange E aus Ebonit, also aus schlechten Wärmeleitern, ausgeführt. Durch einem im Schema nicht eingezeichneten Trichter konnte flüssige Luft ins Dewargefäss eingelassen werden. Das Niveau der flüssigen Luft wurde immer so hoch gehalten, dass der untere Teil des Rähmchens ständig mit der



Fig. 3.

Einlage in das Dewargefäss, P — Phosphor, E — Ebonitstange, D — Stahldraht, B — Bakelitdecklein, T — Teilkreis.

flüssigen Luft in Berührung stand. Der Phosphor war bei allen Messungen zwischen zwei Siborglasplatten zusammengepresst angebracht. Da jedoch die Gefahr bestand, dass die Glasplatten bei der Temperatur der flüssigen Luft doppelbrechend werden, und deshalb die Messresultate beeinflussen könnten, wurde ein Kontrollversuch ohne Glasplatten ausgeführt; es erwies sich, dass die Platten keinen merklichen Einfluss auf die Messresultate hatten.

Die Messungen des Polarisationsgrades der Phosphoreszenz wurden sowohl bei Temperatur der flüssigen Luft (für die $M \rightarrow N$ -Banden), als auch bei der Zimmertemperatur (für die $F \rightarrow N$ -Banden) ausgeführt. Die Messungen bei der Zimmertemperatur ergaben Resultate, die gut mit den früheren (I) übereinstimmen (Vgl. Tabelle I).

§ 3. Ergebnisse.

Ausser der früher (II) untersuchten Polarisation der $M \rightarrow N$ - Bande des Trypaflavincellophanphosphors, wurde die Polarisation derselben Bande für den Euchrysin- und den Rhodulingelbcellophanphosphor untersucht. Die Intensität der Isochinolinrotphosphoreszenz war zur Ausführung der Messungen nicht ausreichend. Ausser der doppelbrechenden Cellophanphosphore wurde eine mit Euchrysin angefärbte isotrope Cellonplatte untersucht. In diesem Fall fand die Färbung nicht durch Adsorption der Farbmoleküle statt¹). Bei der Zimmertemperatur war die angefärbte Cellonplatte nicht phosphoreszenzfähig. Bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte jedoch die $M \rightarrow N$ - Phosphoreszenzbande erregt werden. In diesem Fall war bei der benutzten Anordnung eine Polarisation der Photolumineszenz nur bei polarisierter Erregung zu erwarten; der Polarisationsgrad war offenbar vom Azimut der Platte unabhängig. Für die oben erwähnten doppelbrechenden Cellophanphosphore erwies sich der Polarisationsgrad der $M \rightarrow N$ - Bande (wie früher für die $F \rightarrow N$ - Bande (vgl. I)) stark von dem Azimut des Phosphors abhängig. Die genauigsten Messungen wurden mit dem Euchrysincellophanphosphor ausgeführt. Die Resultate dieser Messungen seien hier beispielweise in Kurvenform (Fig. 4) dargestellt. Wie aus der Fig. 4 ersichtlich, liegen die Maxima der Absolutwerte des Polarisationsgrades bei denselben Azimuten, wie diejenigen für die $F \rightarrow N$ -Bande; die Polarisation der $M \rightarrow N$ -Bande ist aber fast für alle Azimute negativ, d. h. die Vorzugsrichtung der Schwingung im emittierten Phosphoreszenzlicht ist senkrecht zur Schwingungsrichtung des primären polarisierten Lichtes. (Es sei hier erinnert, dass wenn der Polarisationsgrad negativ ist $(P = \frac{I_y - I_x}{I_y + I_x} < 0)$, der Depolarisationsgrad $\rho = \frac{I_x}{I_y} = \frac{1 - P}{1 + P} > 1$ ist. Dabei wird die y-Achse parallel der Schwingungsrichtung der polarisierten erregenden Strahlung angenommen). Bei den Azimuten des doppelbrechenden Phosphors, bei denen die Maxima der Absolutwerte des Polarisationsgrades auftreten, sind die Hauptschwingungsrichtungen des Phosphors parallel denjenigen des Analysators. Nur für diese Azimute dürfen, streng genommen, die mit unserem Analysator gemessenen Grössen als Polarisations- bzw. Depolarisationsgrade angesehen werden. Die Aufnahme der ganzen Kurve ist jedoch immer nötig, um die den Maxima entsprechenden Azimute zu finden. Bei Erregung mit natürlichem Licht, in dem also keine

Schwingungsvorzugsrichtung existiert, hat es keinen Sinn dem Polarisa-

¹⁾ Durch Spülen im Wasser konnte die Platte vollkommen entfärbt werden.

tionsgrade ein Vorzeichen zuzuschreiben. In diesem Fall ist es besser nur vom Polarisationsgrade und der Schwingungsvorzugsrichtung zu sprechen. Im Euchrysin- und Trypaflavincellophanphosphoren steht die Schwingungsvorzugsrichtung der $M \rightarrow N$ -Banden senkrecht zu derjenigen der $F \rightarrow N$ -Banden, die sich bei polarisierter Erregung stets als positiv polarisiert erwiesen haben. Es sei noch daran erinnert werden,



Fig. 4.

Polarisation der Phosphoreszenz des Euchrysincellophanphosphors als Funktion des Azimutes des Phosphors (a).

> \ominus und $\bigcirc F \longrightarrow N$ - Bande, polarisierte Erregung (2 Messreihen), $\bigcirc M \longrightarrow N$ - Bande, polarisierte Erregung, $\otimes M \longrightarrow N$ - Bande. Etregung mit natürlichem Licht

dass der Schwingungsvorzugsrichtung der $F \to N$ -Banden der maximale Absorptionskoeffizient in der $N \to F$ -Absorptionsbande entspricht (vgl. I). Den Azimut des Phosphors, bei dem diese Richtung \parallel zur l_y -Komponente des Analysators ist, wollen wir mit 0 bezeichnen. Steht diese Richtung \perp zu derjenigen der l_y -Komponente des Analysators so ist der Azimut mit $\frac{\pi}{2}$ zu bezeichnen. A. JABŁOŃSKI

In der folgenden Tabelle I sind die Polarisationsgrade der Phosphoreszenz für die Azimute 0 und $\frac{\pi}{2}$ zusammengestellt.

Tabelle I.

Polarisation (in %) der Phosphoreszenz der Cellophanphosphore. Die Daten in Klammern sind der Arbeit I entnommen.

Substanz	Trypaflavin ¹)		Euchrysin		Rhodulingelb		
Erregung	Azimut Bande	0	π 2	0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$
mit	$F \longrightarrow N$	+32,5 (+29)	+16 (+9)	+37,5 (+35)	+15 (+15)	+26,7 (+23)	+10 (+9)
Licht	$M \rightarrow N$		—7	-27,3	-11,1	3 ,5	2,5
mit natürlichen – Licht	$F \rightarrow N$	(11)	-	(13)	_	(10)	-
	$M \rightarrow N$	_	8	-	8,6	nicht gemessen	

Die Polarisation der $M \rightarrow N$ - Bande der mit Euchrysin angefärbten is otropen 0,5 mm dicken Cellonplatte betrug bei polarisierter Erregung -3,3%.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen Trypaflavin- und Euchrysinphosphore deutliche negative Polarisation der $M \rightarrow N$ -Bande. Dagegen zeigt der Rhodulingelbphosphor eine, obwohl im Vergleich mit der Polarisation der $F \rightarrow N$ -Bande stark reduzierte, positive Polarisation der $M \rightarrow N$ -Bande. Der kleine negative Polarisationsgrad der Phosphoreszenz der mit Euchrysin angefärbten is otropen Cellonplatte (-3,3%) scheint ausserhalb der Fehlergrenzen zu sein.

¹) Die Messungen mit Trypaflavin sind die ersten mit der neuen Anordnung ausgeführten Messungen (sie wurden in der Arb. II veröffentlicht) und enthalten, wie oben erwähnt, einen systematischen Fehler. Wahrscheinlich deshalb ist der Unterschied zwischen den alten und neuen Messresultaten für die $F \rightarrow N$ - Bande so gross. Es ist aber möglich, dass diese Unterschiede dadurch entstanden sind. dass zwei verschiedene Exemplare des Trypaflavinphosphors benutzt wurden. Verschiedene Exemplare können verschiedene Eigenschaften besitzen, wenn z. B. die Konzentration des Farbstoffes in diesen Exemplaren sehr verschieden ist.

§ 3. Theoretische Bemerkungen.

Versuche einer theoretischen Erklärung des Auftretens negativer Polarisation der Photolumineszenz wurden von Wawilow¹), Perrin²) und Verfasser³) gemacht. Einer eingehenden Diskussion der optischen Eigenschaften anisotroper Phosphore vom Standpunkt der in der zuletzt zitierten Arbeit des Verfassers entwickelten Vorstellungen soll eine spezielle Mitteilung gewidmet werden. Hier seien nur kurze Bemerkungen angeführt.

Als mögliche Ursachen der in doppelbrechenden Phosphoren auftretenden charakteristischen Polarisations- und Dichroismuserscheinungen kommen (nach I), Unterschiede in der "wirkenden" Feldstärke der erregenden Strahlung für verschiedene Schwingungsrichtungen im doppelbrechendem Medium und eventuell vorhandene Vorzugsorientierung der photolumineszenzfähigen Moleküle in Betraht. Dazu kommt noch eine Möglichkeit hinzu: den Farbstoffmolekülen wird durch die von dem anisotropen Medium ausgeübte Kräfte eine neue optische Anisotropie aufgezwungen. Auf die letzte Möglichkeit hat Peter Pringsheim in einem Vortrag⁴) gehalten am 21 Juni 1935 gelegentlich des "2-me Congres National des Sciences" in Brüssel, die Aufmerksamkeit gelenkt. Die endgültige Entscheidung, welche der drei möglichen Ursachen die ausschlaggebende Rolle spielt, wird erst nach eingehenderem Studium der Erscheinungen möglich sein. Manche Erscheinungen (Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Photolumineszenz von der Farbstoffkonzentration, sehr verschiedenes Verhalten verschiedener Farbstoffe und verschiedener Banden desselben Farbstoffes) scheinen dafür zu sprechen, dass die erste der erwähnten Möglichkeiten, nämlich die Anisotropie der wirkenden Feldstärke der primären Strahlung, die bei Lichtzerstreuung von Bedeutung ist, als ohne grösserem Einfluss auf die Photolumineszenzerscheinungen zu betrachten ist. Mit der Hypothese der teilweise orientierten anisotropen Farbstoffmoleküle kommt man gut aus. Was das Aufzwingen der neuen Anisotropie der Ersatzoszillatoren durch das Medium betrifft, so dürfte dieser Effekt nicht nur in anisotropen aber auch in makroskopisch isotropen Medien eine Rolle spielen. Eine Andeutung dieses Effektes kann man in den Messungen von Frl. J. Cah e n 5) suchen. Danach ist der der Grundpolarisationsgrad ("la polari-

- 1) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. 55, 690, 1929.
- ²) F. Perrin, Ann. de phys. 12, 169, 1929.
- ³) A. Jabłonski, ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.
- 4) P. Pringsheim, Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen.
- 5) J. Cahen, Journ. chim. phys. 30, 420, 1983.

sation fondamentale") der Fluoreszenz von Anthrazen im glasartigen Alkohol ($P_0 = 29\%$) (bei tiefen Temperaturen!) von demjenigen in Kanada-Balsam ($P_0 = 27\%$) verschieden, woraus zu schliessen wäre¹), dass die entsprechenden Ersatzoszillatoren etwas verschieden sind. Allerdings ist hier der Einfluss der Temperatur von dem den Natur des Mediums nicht zu trennen. Weitere Diskussion dieser und verwandten Fragen sei auf eine spezielle Mitteilung verschoben.

In der Arbeit I wurden Formeln abgeleitet, die den Verlauf von P_p als Funktion des Azimutes α des Phosphors für die $F \rightarrow N$ -Banden wiedergeben (vgl. z. B. Fig. 4) sowie auch P_n mit P_p (α) für $\alpha = 0$ und $\frac{\pi}{2}$ verbinden (P_p - Polarisationsgrad bei polarisierter Erregung, P_n Polarisationsgrad bei Erregung mit natürlichem Licht).

Die Formeln lauten:

$$P_{p} = \frac{(E_{\eta\eta}^{2}\cos^{2}\alpha - E_{\xi\xi}^{2}\sin^{2}\alpha)\cos 2\alpha - E_{\eta\xi}^{2}\cos^{2}2\alpha}{E_{\eta\xi}^{2}\cos^{2}\alpha + E_{\xi\xi}^{2}\sin^{2}\alpha + E_{\eta\xi}^{2}}$$
(1)

und

$$P_n(\alpha) = \frac{\left[P_p(0) - P_p\left(\frac{\pi}{2}\right)\right] \cos 2\alpha}{2 - \left[P_p(0) + P_p\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]}$$
(2)

 $E_{\eta\eta}$, $E_{\xi\xi}$, $E_{\eta\xi}$, und $E_{\xi\eta}$ haben folgende Bedeutung. Sind η - und ξ - Achsen parallel den Hauptschwingungsrichtungen des doppelbrechenden Phosphors, so sind die Intensitätskomponenten nach diesen Achsen bei Erregung mit parallel zur η - Achse schwingendem Licht gleich $E_{\eta\eta}^2$ und $E_{\eta\xi}^2$, bei Erregung mit parallel zur ξ - Achse schwingendem Licht sind die Komponenten entsprechend $E_{\xi\eta}^2$ und $E_{\xi\xi}^2$. Die Voraussetzung bei der Ableitung der Formeln (1) und (2) ist $E_{\eta\xi}^2 = E_{\xi\eta}^2$. Nach einer Bemerkung des Verfassers²) gilt diese Voraussetzung in den, denen in (I) beschriebenen ähnlichen Fällen, wenn nämlich die Absorption und die Emission dem Übergang zwischen denselben Niveaus gehört (streng genommen gilt diese Voraussetzung auch in diesem Fall nur für eine unendlich dünne absorbierende Schicht). Die oben erwähnte Voraussetzung gilt unabhängig davon, ob die Anisotropie dem Molekül selbst

¹⁾ Vgl. die Arbeit des Verfassers, ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.

²) In der Arbeit in ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.

gehört oder vom Medium aufgezwungen ist. Da die $M \rightarrow N$ Banden durch Lichtabsorption in den $N \rightarrow F$ -Absorptionsbanden (also in fremden Absorptionsbanden) erregt werden, verliert für diesen Fall die obige Voraussetzung ihre Gültigkeit. Statt der Formel (1) muss eine allgemeinere benutzt werden (vgl. I, Gleichung (4)):

$$P_{p}(\alpha) = \frac{(E_{\eta\eta}^{2}\cos^{2}\alpha + E_{\xi\eta}^{2}\sin^{2}\alpha - E_{\xi\xi}^{2}\sin^{2}\alpha - E_{\eta\xi}^{2}\cos^{2}\alpha)\cos 2\alpha}{E_{\eta\eta}^{2}\cos^{2}\alpha + E_{\xi\eta}^{2}\sin^{2}\alpha + E_{\xi\xi}^{2}\sin^{2}\alpha + E_{\eta\xi}^{2}\cos^{2}\alpha}, (3)$$

Statt der Formel (2) ist eine gleich abzuleitende allgemeinere Formel zu benutzen.

Bei Erregung mit natürlichem Licht ist der Depolarisationsgrad definitionsgemäss:

$$\rho_n = \frac{E_{\xi\xi}^2 + E_{\eta\xi}^2}{E_{\eta\eta}^2 + E_{\xi\eta}^2} \cdot$$
(4)

Setzen wir $E_{\eta\xi}^2 = a$. $E_{\xi\eta}^2$ und bezeichnen den Depolarisationsgrad bei Erregung mit den || zur η - Achse schwingendem Licht $\frac{E_{\eta\xi}^2}{E_{\eta\eta}^2}$ mit ρ_{η} und mit ρ_{ξ} den Depolarisationsgrad bei Erregung mit || zur ξ - Achse schwingendem Licht. Dann bekommen wir statt (4) für $\alpha = 0$:

$$\rho_n = \frac{\frac{1}{\rho_{\xi}} + a}{\frac{1}{a\rho_{\eta}} + 1} = \frac{\frac{a}{\rho_{\xi}} + a^2}{\frac{1}{\rho_{\eta}} + a}$$
(4)

Daraus

=

$$P_{n} = \frac{1 - \rho_{n}}{1 + \rho_{n}} = \frac{a + \frac{1 + P\eta}{1 - P\eta} - a^{2} - \frac{1 + P_{\xi}}{1 - P_{\xi}}}{a + \frac{1 + P\eta}{1 - P\eta} + a^{2} + \frac{1 + P_{\xi}}{1 - P_{\xi}}} =$$

$$=\frac{(a-a^2)\left(1+P_{\xi}P_{\eta}\right)+P_{\eta}'\left[2-(a-a^2)\right]-P_{\xi}\left[2+(a-a^2)\right]}{(a+a^2)\left(1-P_{\xi}-P_{\eta}\right)+P_{\xi}P_{\eta}\left(a+a^2-2\right)+2}$$
(6)

Für a = 1, geht die Gleichung (6) in (2) für $\alpha = 0$ über. Die nach Formel (2) berechneten Werte für P_n (0) für Trypaflavin und Euchrysin weichen, wie nach dem oben gesagten zu erwarten ist, beträchtlich von den gemessenen Werten ab: Trypaflavin (ungenaue Mes-

9

sung): P_n (0) (ber.) = 6,3%, P_n (0) (beob.) = 8%; Euchrysin: P_n (0) (ber.) = 5,78%, P_n (0) (beob.) = 8,6%. Es weicht also a beträchtlich vom 1 ab. Die Berechnung der Grösse a und anderer in die Formel (6) eingehender Grössen ist auf Grund der Polarisierbarkeitstheorie der Photolumineszenz für gegebene Bedingungen (Anisotropie der zur Absorption und Emission gehörigen Ersatzoszillatoren und deren gegenseitige Orientierung und die Gewichtsfunktion der räumlichen Hauptachsenrichtungsverteilung dieser Oszillatoren) prinzipiell möglich. Da die Bedingungen für die untersuchten Fälle nicht bekannt sind, sei hier auf diese Berechnung verzichtet.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Warschau ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski sei für das Interesse an diesen Untersuchungen herzlich gedankt.

> Institut für Experimentalphysik der Josef Pilsudski Universität, Warschau.

Eingegangen am 30. November 1935.

V. S. Vrkljan.

Kritische Bemerkung zu der Abhandlung von B. Čoban: "Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen".

In "Acta Physica Polonica", Bd. 4, H. 1/2, S. 1-16 wurde eine Abhandlung von B. Coban unter den Titel "Die longitudinale Lichstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen" veröffentlicht. Da mir diese Abhandlung nicht einwandfrei scheint, so erlaube ich mir, einige Bemerkungen dazu zu machen. Zuerst einige Bemerkungen theoretischer Natur. Wenn man eine Erscheinung theoretisch behandeln will, so muss man vor dem Aufstellen einer neuen Hypothese immer zuerst versuchen, ob sich der Vorgang in den Rahmen der bisherigen Theorie einfügen lässt. Erst wenn alle diesbezüglichen Versuchen scheitern, dann kann man zur Aufstellung einer neuen Hypothese greifen. Ein solches Bestreben sehe ich bei B. Coban sowie auch bei den anderen-wenn auch nicht zahlreichen-Verfassern¹), die über die sogenannte longitudinale Lichtstreuung schrieben, nicht. Vielmehr wird von B.Coban auf S. 2 seiner Abhandlung einfach und ohne Anführung irgendwelchen Beweises behauptet, der sog. Plotnikow-Effekt sei vom Tvndall-Effekt grundverschieden.

J. Plotnikow und L. Šplait, Phys. ZS. 31, 1930, S. 369-372.
 J. Plotnikow und Nishigishi. Phys. ZS. 32, 1931, S. 434-444.
 Lj. Šplait, Acta Phys. Pol. 2, 1934, S. 459-464.

Die fundamentalen Untersuchungen des Begründers der Theorie der Lichtzerstreuung Rayleigh²), sowie die Untersuchungen von Mie³), Gans⁴) und anderen Forschern über die Zerstreuung des Lichtes beim Durchgang durch trübe Medien⁴³), ja sogar die Lichtzerstreuung als Beugungsvorgang scheint ihm fremd zu sein, da er auf S. 2 ausdrücklich betont: "Der Strahl wird sozusagen ständig von Molekülen abgestossen, erhält dadurch eine krummlinige Bahn und wird überdies verbreitert, man könnte fast sagen, er zerfliesst".

Von der experimentellen Seite her ist zu bemerken, dass die Flüssigkeiten, deren molekulare Lichtzerstreuung man untersuchen will, optisch rein sein müssen. Gerade in dieser Hinsicht aber kann man die Untersuchungen Čobans nicht als einwandfrei ansehen. Denn die Flüssigkeiten wurden nur chemisch gereinigt, "während Paraffinöl als purissimum bezogen direkt verwendet wurde" (S. 9). Ausserdem war die Küvette nach oben offen (S. 9—10). Der Verfasser selbst sagt auf S. 9, dass die Aufnahmen gemacht wurden, wenn keine leuchtenden Punkte im Gang der Lichtstrahlen auftraten, um "Schönheitsfehler" zu beseitigen.

Wenn der Verfasser meint, dass "bei ultrarotem Lichte alle diese Störungen wegfallen, weil die ultraroten Strahlen eine viele Hunderte Kilometer lange Schicht von Dunst (Wasser und anderem Staub) ungehindert passieren und scharfe photographische Bilder geben können", so beruht dieser Schluss auf einem Irrtum. Denn erstens können die ultraroten Strahlen nicht ganz ungehindert eine einige Hunderte Kilometer lange Schicht von Dunst und Staub passieren, da für sie ein dichter Nebel, wie J. Eggert⁵) richtig bemerkt, undurchlässig ist⁶). Auch für

- ²) J. W. Strutt, Phil. Mag. (4) 41, 1871, S. 107-120, 274-279, 447-454. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 12, 1881, S. 81 - 101; 47, 1899, S. 375-384.
- ³) G. Mie, Ann. d. Phys. 330 (4 F. 25), 1908, S. 377-445.

⁴) R. Gans, Ann. d. Phys. 381 (4 F. 76), 1925, S. 29—38. — Herr Čoban versuchte nicht einmal, die von ihm beobachtete Erscheinung mit dem Mie-Effekt in Beziehung zu bringen. Was die sog. Schwankungen der "longitudinalen" Lichtstreuung betrifft, so ist zu bemerken, dass in den Abhandlungen über diesen Gegenstand (die Abhandlung Čobans mit eingerechnet) nirgends erklärt wurde, wie die Schwankungen des Bogens von den Schwankungen der beobachteten Erscheinung abgetrennt wurden. Übrigens konnte S. M. Mitra, der nicht mit dem Bogen, sondern mit der Quecksilberlampe seine Experimente ausführte, keine Schwankungen beobachten (ZS. f. Phys. 96, 1935, S. 35).

^{4a}) Z. B. kolloidale Lösungen, nicht staubfreie Flüssigkeiten usw.

5) J. Eggert, Veröffentlichungen Agfa 3, 1933, S. 142.

⁶) Sonst würde uns die Sonne am Mittag durch schwere Wolken bemerkbar sein und dunkelrot erscheinen (Herr Čoban verschiebt die Rot-Ultrarotgrenze ins sichtbare Gebiet). noch längere Wellen, kurze elektrische Wellen, haben Cl. Schaefer und J. Merzkirch und danach auch Cl. Schaefer und K. Wilmsen⁷) "Störungen" von Streuung (infolge von Beugunsvorgängen) festgestellt. Zweitens aber muss nach dem λ^{-n} - Gesetz ($n \leq 4$) die Intensität der Streustrahlung für längere Wellen bedeutend kleiner als für kürzere sein und dadurch erklärt sich der von B. Čoban genannte "ungehinderte" Durchgang der ultraroten Strahlen durch eine längere Schicht von Dunst und Staub.

Was das sog. "Umbiegen des Lichtes um das Abblenderöhrchen" (Fig. 3, S. 7) betrifft, so ist zu bemerken, dass dies auf der schon längst bekannten Erscheinung von sekundärer Streuung⁸) beruht:

Auf Grund dieser Überlegungen, sowie der Abhandlungen von R. S. Krishnan⁹) und S. M. Mitra¹⁰), kann man sich jedenfalls gegen die Abhandlung Čobans (sowie auch gegen die übrigen früheren Abhandlungen über die sog. longitudinale Lichtstreuung) nur ablehnend verhalten.

Eingegangen am 29 November 1935.

7) Cl. Schaefer und J. Merzkirch, ZS. f. Phys. 13, 1923, S. 166-194. Cl. Schaefer und K. Wilmsen, ZS. f. Phys. 24, 1924, S. 345-354.

⁸) Vgl. z. B. die Fussnote vor ¹) auf S. 371 des Handbuches der Experimentalphysik, Bd. 19, 1928.

⁹) R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. of Sc. 1, 1934, S. 44-47, 211-216. Es scheint mir, als ob der Verfasser selbst die Unhaltbarkeit seiner Abhandlung bzw. Schlussfolgerungen im Falle der Gültigkeit der Resultate von Krishnan fühlte und deshalb die Resultate von Krishnan einfach als "falsch" (S. 6) erklärte.

10) S. M. Mitra, ZS. f. Phys. 96, 1935, S. 34-36.

Lj. Splait.

Antwort auf die Kritik der Arbeit von B. Coban seitens Herrn Vrkljan.

Da die Arbeit von Herrn Coban nur einen Teil der Serie von Arbeiten auf dem Gebiete der longitudinalen Lichtstreuung darstellt, die alle von Herrn Vrkljan angegriffen werden (darunter auch die meinige, da Herr Coban momentan verhindert ist, selbst eine Antwort zu geben und da Herr Vrkljan meine Arbeit in einer kroatischen Zeitschrift schon angegriffen hat, aber meine Einwände gar nicht widerlegen konnte aus dem einfachem Grunde, weil Herr Vrklian auf dem Gebiete der Strahlungsforschung jeglicher Art weder irgendwelche experimentelle noch theoretische selbständige Leistungen hervorgebracht hat und wohl am wenigsten berufen ist auf diesem Gebiete Kritiken auszuüben, so bin ich in eine sehr schwere Lage geraten, wie man mit Jemanden, mit dem man eigentlich verschiedene Sprachen spricht, diskutieren soll? Nach einiger Überlegung bin ich zum Entschluss gekommen, ehe ich mich in weitere Diskussionen einlasse, Herrn Vrkljan zu bitten, mir folgende 5 Fragen gefälligst beantworten zu wollen:

1) Wie soll die Versuchsanordnung aussehen (es wird um eine ausführliche technische Beschreibung gebeten) mit der man die räumliche Ausbreitung der Streuung bei dem Mie-Effekt bei ganz reinen Flüssigkeiten oder optisch klaren Harzen und "besonders im Ultrarot" gut photographisch erfassen kann? Findet er eine solche Beschreibung in der alten Literatur nicht, so möchte er sich bemühen, eine solche selbst zu konstruieren und die Resultate mit vollen Versuchsprotokollen zu veröffentlichen und mit denen nach der Mieformel vorher berechneten vergleichen. 2) Wie stellt er sich den Bau einer langen Fadenkette, z. B. der Polystyrole, die am besten von Staudinger untersucht worden und für die oben angeführte Prüfung besonders geeignet sind, vom Standpunkte der modernen Anschauungen der Physik über die Molekülstruktur und ihre Wechselwirkungen mit der Strahlung vor?

3) Wie soll man die reinen Flüssigkeiten und klaren Harze auf ihre "optische Leerheit" am einfachsten und schnellsten prüfen und was für Erfahrungen er diesbezüglich besitzt?

4) Wie gross sind die Teilchen von Dunst, Staub, schweren dunklen und weissen Wolken in der Atmosphäre und worin besteht der Unterschied zwischen klarer Lösung und sehr feiner Suspension?

5) Warum verschwindet die Rayleigh streuung nach Versuchen von Rawlings bei 800 mµ bei feinen Trübungen plötzlich ganz, während sie nach der Formel λ^{-4} nur 16 mal schwächer sein sollte, als bei 400 mµ und deshalb auch photographisch erfassbar wäre? Wie sollte das Streudiagramm nach Rayleigh formel für reine Flüssigkeiten aussehen und wie stellt er sich zu den Versuchen von Meklenburg, Smirnow und einer Reihe amerikanischer Kommissionen, die eine volle Ungültigkeit der Rayleigh formel ergeben haben?

Fällt die Beantwortung der gestellten Fragen seitens Herrn Vrkljan befriedigend aus, so wird es sich schon lohnen, mit ihm weiter über die Eigenschaften des Plotnikowschen Effektes eingehend zu diskutieren.

Auf die beiden indischen Arbeiten von Herren Mitra und Krishnan, hinter die sich Herr Vrkljan wie hinter eine Schutzstaubwolke versteckt, ist schon eine Antwort erfolgt (Zeit. f. Physik, Bd. 98, S. 396, 1936). Das Geheimnis, dass die beiden Herren keinen longitudinalen Streueffekt bei reinen Flüssigkeiten erhalten haben, liegt einfach darin, dass der erste mit der lichtschwachen Uviollampe gearbeitet hat, die eine mehrstündige Exposition erforderte (was er nicht getan hat), um einen Schwärzung auf der photographischen Platte, unter den angewandten Versuchsbedingungen, zu erhalten und dass der zweite überhaupt nicht photographiert hat. Beide haben aber im schmutzigen Wasser, dessen Teilchen auch mit einfachen Mikroskope gut sichtbar waren, einen optischen Staubeffekt gesehen, was niemand bezweifeln wird. Den wahren Effekt kann man nur auf photographischen Wege beim sehr starkem Lichte und bestimmten Polymerisationsgrad des Wassers konstatieren.

Zagreb, den 19 Dezember 1935. Eingegangen an 21 Dezember 1935.

SPIS RZECZY ZESZ. 3 TOMU IV.

TABLE DES MATIERES DU FASC. 3, VOL. IV.

	S	tr	
P	3	e.	e

Maximilian Plotnikow, jr. Über den photogaskinetischen Effekt	195
Felix Joachim Wiśniewski. Sur les effets Zeeman anormaux	205
Marja Okóń. Sur la polarisation des bandes de fluctuation de la fluorescence	
de la vapeur de zinc. — O polaryzacji pasm fluktuacyjnych we fluore-	
scencji pary cynku	215
Dobieslaw Doborzyński. Die Cuthbertsonschen Verhältnisse in der die-	
lektrischen Polarisation der Elemente. — Stosunki Cuthbertsona	
w polarvzacji dielektrycznej pierwiastków	219
Witold Jacyna. Evaluation de l'échelle thermodynamique Obliczenie skali	
termodynamicznej	243
1. Postepska. Harmonischer Oszillator nach der Diracschen Wellen-	
gleichung. — Oscylator harmoniczny według równania Diraca	269
L. Jansons. Der Zeemaneffekt der "erzwungenen" Linien im Heliumsnek-	
trum. – Zjawisko Zeemana dla pražków "wymuszonych" widma helu	281
Brunon Piekara. O anomalnem zachowaniu sie stałej dielektrycznej niektó-	
rych kwasów organicznych w okolicy punktu krzepniecja, – Sur une	
anomalie de la constante diélectrique de quelques acides organiques au	
voisinage du noint de solidification	303
A. Jabloński. Weitere Versuche über die negative Polarisation der Phospho-	000
reszenz. — Dalsze badania ujemnej polaryzacji fosforescencji	311
V = S Vrklign Kritische Bemerkung zu der Abhandlung von B Cohan: Die	011
longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow untersucht an Verhin-	
dungen der alinhatischen Reihe und an Stärkelösungen	325
Li Solait Antwort auf die Kritik der Arheit von B Cohan seitens Herrn	020
Vrklign	329
	000