

~~MOSZ~~
11
P. 4/33

1

ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej
„SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO”

Continuation des
„COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE”

TOM II — ZESZYT 2

VOLUME II — No 2



WARSZAWA 1933

WYDANE Z ZASIĘKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ



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

Przewodniczący — Président:

Dr. Mieczysław Wolfke, Profesor Politechniki Warszawskiej

Wice-przewodniczący — Vice-président:

Dr. Stefan Pieńkowski, Profesor Uniwersytetu Warszawskiego

Członkowie Zarządu — Membres du Conseil:

Dr. Władysław Kapuściński, Docent Uniwersytetu Warszawskiego

Dr. Wacław Werner, Docent Politechniki Warszawskiej

Dr. Ludwik Wertenstein, Profesor Wolnej Wszechnicy Polskiej

Członkowie Zarządu, Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa — Membres du Conseil, Présidents des Sections de la Société:

Dr. Wacław Dziewulski, Profesor Uniwersytetu Stefana Batorego, Przewodniczący Oddziału Wileńskiego

Dr. Mieczysław Jeżewski, Profesor Akademii Górniczej, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego

Dr. Tadeusz Pęczalski, Profesor Uniwersytetu Poznańskiego, Przewodniczący Oddziału Poznańskiego

Dr. Stanisław Loria, Profesor Uniwersytetu J. Kazimierza, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego

Dr. Ludwik Wertenstein, Profesor Wolnej Wszechnicy Polskiej, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego

Adres Zarządu Głównego Towarzystwa

Adresse du Conseil de la Société

Warszawa, Zakład Fizyczny I Politechniki, ul. Koszykowa 75
Varsovie, Institut de Physique I de l'École Polytechnique, 75, rue Koszykowa.

Adres Redakcji „Acta Physica Polonica“

Adresse de la Rédaction des „Acta Physica Polonica“

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu, ul. Hoża 69
Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université, 69 rue Hoża.

Redaktor: *Prof. Dr. Stefan Pieńkowski*.

Wydawca: *Polskie Towarzystwo Fizyczne*.

ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

„SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO“

Continuation des

„COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE“

TOM II — ZESZYT 2

VOLUME II — No 2



WARSZAWA 1933

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ



SPIS RZECZY

TABLE DES MATIÈRES

	Strona Page
<i>Aleksander Weryha.</i> Budowa amalgamatu srebra. — Über die Struktur des Silberamalgams	161
<i>W. S. Urbański.</i> Wpływ ruchu na przewodnictwo elektryczne pewnych hydrosolów. — Einfluss der Bewegung auf die elektrische Leitfähigkeit einiger Hydrosole	181
<i>Zenon W. Chrapływyj.</i> O ujemnych poziomach energii w teorii Diraca. — On negative energy levels in Dirac's theory	193
<i>Z. Chrapływyj.</i> O potencjale własnym elektronu w mechanice falowej. — Über das Eigenpotential des Elektrons in der Wellenmechanik	205
<i>K. Gostkowski.</i> Ein Versuch der Bestimmung vom Grenz-Äquivalentleitvermögen aus dem Strömungsstrom. — Próba wyznaczenia granicznego przewodnictwa równoważnikowego z prądu przepływu	215
<i>Felix Joachim Wiśniewski.</i> Remarques sur les niveaux doubles et triples. — O poziomach energetycznych podwójnych i potrójnych	219
<i>A. Piekara.</i> W sprawie interpretowania anomalij stałej dielektrycznej w emulsjach. (Panu W. S. Urbańskiemu w odpowiedzi). — Über die Interpretation der DK-Anomalien bei Emulsionen. (Herrn W. S. Urbański zur Antwort)	225
<i>S. Mrozowski.</i> Über die Polarisation der ultravioletten Bandenfluoreszenz des Joddampfes. — O polaryzacji fluorescencji nadfioletowej pary jodu	229
<i>S. Mrozowski.</i> Protonenspin und Hyperfeinstruktur in Bandenspektren. — Spin protonu a nadsubtelna budowa widm pasmowych	235
<i>Wanda Kłoskowska.</i> Beobachtungen über die Fluoreszenz des Bleidampfes. — O fluorescencji pary ołowiu	239
<i>Aleksandra Trojecka.</i> Sur l'absorption de la vapeur saturante de bismuth. — O absorpcji pary nasyconej bizmutu	245

O D R E D A K C J I.

Wobec trudnego stanu finansowego wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Fizycznego, i w związku z uchwałą Zarządu Głównego, Redakcja „Acta Physica Polonica“ zwraca się do PP. Autorów z uprzejmą prośbą, by zechcieli ograniczyć rozmiary artykułów, nadsyłanych do druku w „Acta“ do granic istotnie niezbędnych, nie przekraczających 10 stron druku (łącznie ze streszczeniem w języku obcym). Koszty druku stron nadliczbowych pokrywać będą sami PP. Autorowie.

Jednocześnie Redakcja zwraca się do PP. Współpracowników z gorącym apelem, aby streszczenia prac w językach obcych redagowane były możliwie obszernie, gdyż tylko w tym przypadku mogą osiągnąć swój cel, t. j. możliwie dokładne zapoznanie czytelników zagranicznych z metodami i wynikami prac fizyków polskich.

Aleksander Weryha.

Budowa amalgamatu srebra

Über die Struktur des Silberamalgams.

Zusammenfassung.

Es wurden die durch Eintauchen von Quecksilbertropfen in eine verdünnte Silbernitratlösung erzeugte Silberamalgamkristalle Ag_3Hg_4 nach der Debye-Scherrerschen Methode untersucht. Es wurde die Gitterkonstante $a_w = 10,09 \text{ \AA}$ dieser Kristalle, die nach einer Untersuchung von Herrn Prof. W o j n o zum regulären System gehören, bestimmt. Ferner wurde ihre Angehörigkeit zur Raumgruppe O_h^9 festgestellt und auch die Zahl und die Raumkoordinaten der Basisatome $(Ag_3Hg_4)_4$ ermittelt. Es zeigte sich, dass die Silberamalgamkristalle der Strukturformel:



entsprechen, wobei für die Koordinaten der Quecksilberatome ein Parameterwert $u = 23/120$ zu setzen ist. Dieselbe Struktur wurde auch für das an der Oberfläche eines in Quecksilber eingetauchten Silberdrahts gebildetes Silberamalgam nachgewiesen.

Endlich wurde für die vorgenommenen Berechnungen eine tabellarische Rechnungsmethode ausgearbeitet, die zu einer Kürzung derartiger grossen Rechnungsarbeiten um ungefähr 80–85% führt.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 1. Juli 1933.

§ 1. Wstęp.

Amalgamat srebra w postaci związku chemicznego o budowie krystalicznej był znany już oddawna pod nazwą „Arbor Dianae“, którą to nazwę nadano wydłużonym błyszczącym igłom stopu srebra i rtęci, otrzymy-

wanym przy wpuszczaniu kropli rtęci do roztworu wodnego azotanu srebra.

Dane podawane co do składu tego stopu były rozmaite i wahały się między $AgHg_2$ i Ag_4Hg .¹⁾

Tammann w swoim podręczniku metalografji²⁾ podaje dla stopów srebra i rtęci jako jedyny związek Ag_3Hg_4 i to ze znakiem zapytania.

Specjalną pracę, poświęconą sprawie równowagi między amalgamatami srebra w roztworze azotanu srebra i rtęci, ogłosił w roku 1906 Reinders.³⁾ Według niego srebro i rtęć tworzą związki: Ag_3Hg_4 , Ag_3Hg_2 oraz prawdopodobnie Ag_3Hg ; związku $AgHg$ Reinders nie znalazł.

W pracach powyższych była mowa o związkach, otrzymanych na drodze chemicznej, było więc rzeczą ciekawą zbadanie, czy amalgamat srebra otrzymany przy bezpośrednim zetknięciu czystego srebra z rtęcią, jest identyczny z amalgamatem, otrzymanym z azotanu srebra, czy ma budowę krystaliczną i jeżeli tak, to jak w budowie przestrzennej jego kryształów są ustawione względem siebie atomy srebra i rtęci.

Było to możliwe tylko drogą analizy zapomocą promieni Röntgena.

Ze względu na drobnokrystaliczną budowę drutu srebrnego, który stykano z rtęcią, oraz na zbyt drobne rozmiary poprzeczne kryształków amalgamatu srebra, otrzymywanych metodą Reindersa, musiano w pracy niniejszej ograniczyć się jedynie do metody Debye'a-Scherrera.

Niektóre wyniki doświadczalne tej pracy zostały już ogłoszone w postaci komunikatu wstępnego w roku 1926⁴⁾, skąd też niektóre ustępy zostały tutaj powtórzone ze względu na całokształt pracy.

Badania nad wyznaczeniem struktury przestrzennej ciał krystalicznych, na budowę których składa się większa liczba skombinowanych siatek krystalicznych, wymagają, jak wiadomo, ogromnego nakładu pracy i czasu, wobec niezwykle żmudnych obliczeń, zwłaszcza, jeżeli przy ustalaniu spórzędnych poszczególnych atomów bazy, posiadających w tablicach krystalograficznych stopnie swobody, zachodzi potrzeba wyznaczenia wartości parametru. Na poważne trudności rachunkowe wskazuje między innymi Vegard.⁵⁾

Wobec wspomnianych trudności rachunkowych, zwrócono w niniejszej pracyszczególłą uwagę na wypracowanie najbardziej celowej metody obliczeń.

¹⁾ Dammmer, Handbuch der anorganischen Chemie II, 2, 942, 1894.

²⁾ Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., 222, 1921.

³⁾ Reinders, Zeitschrift für Physikalische Chemie, LIV, 5, 608—627, 1906.

⁴⁾ A. Weryha, Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego z. VII, 57, 1926.

⁵⁾ Vegard, Zeitschrift f. Phys. 12, 289, 1922.

§ 2. Metoda i wyniki doświadczalne.

Amalgamat srebra otrzymywano zarówno na drodze chemicznej, metodą Reindersa, jak i przez zanurzanie drutu srebrnego do naczynia szklanego z rtęcią.

Rtęć przed użyciem oczyszczono przez przemycie kwasem i wodą destylowaną oraz jej destylację.

Drut srebrny, trzymany przez kilka tygodni w rtęci, okazał, że amalgamat tworzy warstwę, rosnącą od powierzchni włąb drutu, zachowując naogół dosyć wyraźną i regularną powierzchnię, odgraniczającą ją od czystego srebra. Przy zginaniu drutu warstwa ta łatwo się kruszy i odpada w postaci walcowatej łuski.

Mikrofotografie tej łuski stwierdziły, że jej wklęsła powierzchnia wewnętrzna jest równa, lecz jakby zmatowana przez krawędzie i naroża kryształów. Rdzeń drutu, oczyszczony w ten sposób od warstwy amalgamatu, posiada gładką i błyszczącą powierzchnię.

Stosując metodę podaną przez Reindersa, t. j. wpuszczając krople rtęci do naczynia napelnionego roztworem azotanu srebra o słabym stężeniu, otrzymywano kryształy związku srebra z rtęcią w postaci długich błyszczących graniastosłupów o przekroju sześciokątnym (w niektórych przypadkach były to ostrosłupy, rozszerzające się ku górze). Kryształy te przy odpowiednim hodowaniu rosły bardzo prędko tak, że nieraz już po kilku godzinach dochodziły do 20 mm długości przy grubości około 1 mm. Analiza chemiczna tych kryształów, przeprowadzona w Zakładzie chemii nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego z polecenia P. Prof. Jabłczyńskiego (za co pozwalam sobie złożyć mu tutaj serdeczne podziękowanie) dała wyniki następujące:

	I	II
Ag —	27,05 %	28,39 %
Hg —	72,83 %	71,38 %

Wyniki te, które dla różnych próbek kryształów stanowią przeciętne z kilku oznaczeń, potwierdzają, że skład chemiczny tych kryształów odpowiada związkowi Ag_3Hg_4 .

P. prof. T. Wójno, który był tak uprzejmy zbadać budowę zewnętrzną tych kryształów (za co jeszcze raz składam tutaj serdeczne podziękowanie) stwierdził, że, jakkolwiek mają one pozornie pokrój kryształów heksagonalnych (romboedrycznych), należą jednak do układu regularnego.¹⁾ Tworzą one dwunastościany rombowe, wydłużone w kierunku osi trój-krotnej. W niektórych przypadkach występowały kryształy tegoż związku

¹⁾ Wójno, Spraw. i Prace Polsk. Tow. Fizycznego, zes. VII, 57, 1927.

w postaci cienkich tabliczek, spłaszczonych równolegle do jednej ze ścian dwunastościanu rombowego.

Według R e i n d e r s a związek Ag_3Hg_4 znajduje się w stanie równowagi z czystą rtęcią. Wprowadzając pod mikroskopem igłę takiego kryształu w zetknięciu z kroplą rtęci, zaobserwowano, że rtęć rozchodzi się prędko po powierzchni kryształu („zwilża” go) i wciąga igłę do kropli aż do położenia symetrycznego względem obydwu końców wystających.

Zarówno kryształy Ag_3Hg_4 , jak i drut srebrny, pokryty warstwą amalgamatu, zostały zbadane metodą röntgenograficzną D e b y e'a i S c h e r r e r a.

Ażeby dostosować preparaty do wymagań wspomnianej metody, proszkowano kryształy Ag_3Hg_4 i wcierano do nitki jedwabnej, natomiast warstwę amalgamatu na drucie srebrnym oskrobywano ostrożnie brzytwką w celu należytego rozdrobnienia kryształków i usunięcia wpływu uwłóknienia właściwego wyciąganiem drutom metalicznym. Tak przygotowane preparaty umieszczano w osi komory fotograficznej, mającej kształt walca o średnicy 47,5 mm.

Źródłem promieni Röntgena była rura H a d d i n g a (gazowa) o antykathodzie miedzianej. Wysokiego napięcia (około 60 000 V) dostarczała instalacja röntgenowska S i e m e n s a. Naświetlano więc preparaty promieniami serji K miedzi, przyczem w rachubę wchodziły $K\alpha$ ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$), gdyż inne zostały niemal zupełnie zatrzymane zapomocą filtru z folji niklowej.

Dla sproszkowanych kryształów Ag_3Hg_4 i amalgamatu utworzonego na powierzchni drutu srebrnego otrzymano w zupełności identyczne röntgenogramy, co pozwoliło odrazu stwierdzić identyczność tych związków.

Röntgenogram zawierał ogromną liczbę prążków, bo aż około 65, co już zgóry wskazywało na dość znaczną wielkość krawędzi sześcienu elementarnej siatki krystalicznej. Pomimo bardzo długotrwałych ekspozycji (około 25—30 godzin), prążki w przeważającej liczbie były bardzo słabe i dlatego bardzo trudne do wymierzenia. Niemożliwym było robić pomiary zapomocą mikrometru z mikroskopem, ponieważ słabe prążki przy powiększeniu rozplływały się w polu widzenia. Również nie dało wyniku użycie fotometru fotograficznego z komórką selenową.

Okazało się, że bezpośrednie pomiary zapomocą skali milimetrowej przykładanej do filmu dają najpewniejsze wyniki, z dokładnością, wystarczającą w zupełności dla celów rachunkowych.

Maksymalny błąd przy takich pomiarach rozpiętości linjowej między prążkami na filmie nie mógł przekraczać 1—1,5 mm, co przy wymiarach komory fotograficznej odpowiadałoby błędowi w wyznaczeniu kąta, wynoszącemu zaledwie 4'.

Poniższa tabelka wykazuje dla różnych kątów, odpowiadających znanemu wzorowi

$$2d \sin \vartheta = n \lambda \quad (1)$$

i wyrażonych w minutach, różnice $\sin^2 \vartheta \cdot 10^4$, odpowiadające $\Delta \vartheta = 4'$:

ϑ (w minutach)	$\Delta \sin^2 \vartheta \cdot 10^4$
500'	3
1000'	6
1500'	8
2000'	10
2500'	11
3000'	11
3500'	10

Ponieważ stosunek $\frac{\sin^2 \vartheta \cdot 10^4}{n^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}$, jak o tem będzie mowa niżej

wypadł równym 58¹⁾ należy uznać dokładność pomiarów za zupełnie wystarczającą, pomimo dość małych rozmiarów komory fotograficznej.

Tablica 1 podaje wyniki otrzymane z przeliczenia röntgenogramu amalgamatu srebra. Szereg prążków został w niej opuszczony wobec niemożności ich wymierzenia, spowodowanej zbyt słabym ich natężeniem na filmie.

Ażeby wyeliminować wpływy kształtu komór fotograficznych oraz sposobu zwijania się filmu, właściwego danemu gatunkowi, zrobiono w komorach fotograficznych, któremi się posługiwano, zdjęcia drutu złotego, i z zestawienia wartości ϑ otrzymanych doświadczalnie z wartościami ϑ , obliczonymi dla znanej długości krawędzi sześciianu elementarnego złota ($a_w = 4,08$), wyprowadzono odpowiednie poprawki dla ϑ zapomocą wykresu.

Względne natężenie prążków oceniono bezpośrednio optycznie.

Pomiary gęstości kryształków amalgamatu $Ag_3 Hg_4$ uskutecznione zapomocą piknometru z wodą dały wartość $\delta = 7,87$.

§ 3. Wyznaczenie stałej siatki a_w .

Otrzymano na podstawie röntgenogramu amalgamatu srebra wartości $\sin^2 \delta \cdot 10^4$ dały się wszystkie przedstawić w granicach błędu doświadczalnego jako wielokrotności jednej wspólnej stałej liczby ≈ 116 , co w zupełności potwierdziło, że kryształy tego amalgamatu należą do układu regularnego.

1) Röntgenogram potwierdził przynależność amalgamatu do układu regularnego.

Przyjęcie jednak $\Sigma (nh)^2 = \frac{\sin^2 \vartheta \cdot 10^4}{116}$ nie było możliwym, ponieważ dałoby dla jednego z najmniej odchylonych prążków $\Sigma (nh)^2 = 7$, co jest niemożliwe. Należało więc przyjąć

$$\Sigma (nh)^2 = \frac{\sin^2 \vartheta \cdot 10^4}{58}$$

Wyniki otrzymane przy takim założeniu okazały zupełną zgodność przeliczonego röntgenogramu z tablicą prążków oczekiwanych dla układu regularnego, przy całkowitem wygaszeniu prążków, odpowiadających płaszczyznom o nieparzystej sumie indeksów, właściwem siatce wolframu. Trafność tego założenia potwierdza między innymi okoliczność, iż wśród wartości $\frac{\sin^2 \vartheta \cdot 10^4}{58}$, otrzymanych dla różnych prążków, które naogół uszeregowwały się jako kolejne całkowite liczby parzyste, brak właśnie tych liczb parzystych (60, 112, 124 i 156), których nie można przedstawić w postaci sumy kwadratów trzech liczb całkowitych. Natomiast przyjęcie $\Sigma (nh)^2 = \frac{\sin^2 \vartheta \cdot 10^4}{29}$ doprowadziłoby do niemożliwych wyników $\Sigma (nh)^2 = 60$ i $\Sigma (nh)^2 = 112$.

Na podstawie tak przeprowadzonej identyfikacji prążków, otrzymano z obliczenia dla długości krawędzi sześciangu elementarnego siatki krystalicznej wartości $a_w = 10,09 \text{ \AA}$ ($\pm 0,02 \text{ \AA}$), a to za pomocą znanego wzoru

$$a_w = \frac{\lambda \cdot \sqrt{(nh_1)^2 + (nh_2)^2 + (nh_3)^2}}{\sin \vartheta} \quad (2)$$

§ 4. Wyznaczenie struktury.

Jak już wspomniano wyżej, otrzymano dla gęstości kryształków amalgamatu srebra $Ag_3 Hg_4$ wartość $\delta = 7,87$.

Podstawiając $a_w = 10,09$ i $\delta = 7,87$ do wzoru

$$x = \frac{\delta \cdot a_w^3}{1,64 \cdot M}, \quad (3)$$

w którym $M = 1126,1$ (ciężar cząsteczkowy), otrzymano jako liczbę cząsteczek ($Ag_3 Hg_4$) w bazie (w jednym sześciangu elementarnym siatki):

$$x = 4,37 \text{ — czyli } 4.$$

Zagadnienie struktury sprowadziło się więc do wyznaczenia spójrzalnych przestrzennych atomów bazy ($Ag_3 Hg_4$)₄ = $Ag_{12} Hg_{16}$ czyli 12 atomów srebra i 16 atomów rtęci.

Wyznaczenie struktury było o tyle trudne, że nie można było na podstawie badań makroskopowych zgóry dokładnie ustalić grupy przestrzennej, do której badana substancja należy. Badania krystalograficzne skłaniały do przypuszczenia, że w rachubę mogą wchodzić klasy T_d i O_h ¹⁾ układu regularnego.

Z drugiej strony, jak już wspomniano wyżej, stwierdzonem zostało, że na röntgenogramie są wygaszone wszystkie prążki, odpowiadające płaszczyznom o nieparzystej sumie indeksów, czyli, że badana substancja należy do translacyjnej grupy Γ_c'' , właściwej dla wolframu.

Posługując się tablicą 52 podaną w cytowanej pracy Marka (str. 476) można już było ze względu na grupę translacyjną Γ_c'' oraz na liczbę atomów srebra (12) i rtęci (16) zwięzić wybór grup przestrzennych do dwu: T_d^6 i O_h^6 .

Jednak grupę T_d^6 należało wyłączyć ze względu na niespełnienie warunku dla tej grupy, że wygaszone mają być do trzeciego rzędu włącznie prążki, odpowiadające płaszczyznom (hhl) dla których l jest nieparzyste.²⁾ Prążek bowiem, odpowiadający odbiciu II-go rzędu od płaszczyzny (1, 1, 5), czyli $\Sigma (nh)^2 = 108$ (2, 2, 10) został na röntgenogramie zaobserwowany.

Pozostała więc, jako jedynie możliwa, grupa przestrzenna O_h^6 .

W ramach tej grupy istnieją według tablicy podanej u Marka dwie ewentualności dla ugrupowania przestrzennego atomów srebra:

	Q_1^k	Q_2^k	Q_3^k			Q_1^k	Q_2^k	Q_3^k
12 Ag	$1/2,$	$0,$	$1/4$	oraz	12 Ag	$u,$	$0,$	$0,$
	$1/4,$	$1/2,$	0		}	$0,$	$u,$	$0,$
	$0,$	$1/4,$	$1/2$		}	$0,$	$0,$	u
	$1/2,$	$0,$	$3/4$		}	$\bar{u},$	$0,$	u
	$3/4,$	$1/2,$	0		}	$0,$	$\bar{u},$	0
12 V_d	$0,$	$3/4,$	$1/2$		}	$0,$	$0,$	\bar{u}
	$0,$	$1/2,$	$3/4$		}	$u+1/2,$	$1/2,$	$1/2$
	$3/4,$	$0,$	$1/2$		}	$1/2,$	$u+1/2,$	$1/2$
	$1/2,$	$3/4,$	0		}	$1/2,$	$1/2,$	$u+1/2$
	$0,$	$1/2,$	$1/4$		}	$1/2-u,$	$1/2,$	$1/2$
	$1/4,$	$0,$	$1/2$		}	$1/2,$	$1/2-u,$	$1/2$
	$1/2,$	$1/4,$	0		}	$1/2,$	$1/2,$	$1/2-u$

pierwsza bez stopnia swobody, druga z jednym stopniem swobody.

Dla 16 atomów rtęci istnieje tylko jedno ugrupowanie (z jednym stopniem swobody).

1) Według symboliki, przyjętej w pracy Marka, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig, 1926.

2) Vide Mark, ibid., str. 394.

	ϱ_1^I	ϱ_2^I	ϱ_3^I
16 Hg	$u,$	$u,$	u
	$u,$	$\bar{u},$	\bar{u}
	$\bar{u},$	$u,$	\bar{u}
	$\bar{u},$	$\bar{u},$	u
	$\bar{u},$	$\bar{u},$	\bar{u}
16 C _{3v}	$u,$	$\bar{u},$	u
	$u,$	$u,$	\bar{u}
	$u + \frac{1}{2},$	$u + \frac{1}{2},$	$u + \frac{1}{2}$
	$u,$	$\frac{1}{2} - u,$	$\frac{1}{2} - u$
	$\frac{1}{2} - u,$	$u,$	$\frac{1}{2} - u$
	$\frac{1}{2} - u,$	$\frac{1}{2} - u,$	u
	$\frac{1}{2} - u,$	$\frac{1}{2} - u,$	$\frac{1}{2} - u$
	$\frac{1}{2} - u,$	$u,$	u
	$u,$	$\frac{1}{2} - u,$	u
	$u,$	$u,$	$\frac{1}{2} - u$

Należało więc zbadać dwie ewentualności strukturalne:

- I. $A_{g12} (I_2 V_d) \dagger H_{g16} (I_6 C_{3v}),$
- II. $A_{g12} (I_2 C_{4v}) \dagger H_{g16} (I_6 C_{3v}),$

przy różnych wartościach parametrów, w pierwszym przypadku jednego, w drugim dwóch, i ustalić przy której z nich i przy jakich wartościach, parametrów rozkład natężeń obliczonych będzie odpowiadał faktycznemu rozkładowi natężeń prążków na filmie.

Natężenia teoretyczne poszczególnych prążków należało obliczać według wzoru:

$$J = A_2^2 \frac{I + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot W \quad (4)$$

gdzie:

$$A_2^2 = P^2 + Q^2, \quad (5)$$

$$P = \sum_{k=1}^{k=12} A_1 \cos 2\pi (\varrho_1^k h_1 + \varrho_2^k h_2 + \varrho_3^k h_3) + \sum_{l=1}^{l=16} A_2 \cos 2\pi (\varrho_1^l h_1 + \varrho_2^l h_2 + \varrho_3^l h_3), \quad (6)$$

$$Q = \sum_{\substack{k=12 \\ l=16}} A_1 \sin 2\pi (\varrho_1^k h_1 + \varrho_2^k h_2 + \varrho_3^k h_3) + \sum_{l=1} A_2 \sin 2\pi (\varrho_1^l h_1 + \varrho_2^l h_2 + \varrho_3^l h_3), \quad (7)$$

$\varrho_1^k \varrho_2^k \varrho_3^k$ — współrzędne 12 atomów srebra,

$\varrho_1^l \varrho_2^l \varrho_3^l$ — „ „ 16 atomów rtęci,

W — liczba współdziałających w „odbiciu“ płaszczyzn $(h_1 h_2 h_3)$

o jednakowej wartości $d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$.

Przyjmując dla rtęci $A_2 = 1$, wzięto dla srebra $A_1 = \frac{47}{80}$.

W praktyce jednak, ze względu na łatwość obliczeń, posługiwano się zamiast wzoru (4) wzorem przybliżonym.

$$J = A_*^2 \cdot \left(\frac{d_{h_1 h_2 h_3}}{n}\right)^{2,35} \cdot W \quad (8)$$

podanym w pracy Wyckoffa.¹⁾

Poniższe zestawienie porównawcze wyników, obliczonych dla wyrazów $\left(\frac{d}{n}\right)^{2,35} \cdot W$ oraz $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} W$ i sprowadzonych do wartości 10 dla $\Sigma (nh)^2 = 18$, wykazuje dobitnie, że powstałe stąd różnice nie odgrywają żadnej roli.

(nh_1, nh_2, nh_3)	$\Sigma (nh)^2$	$\left(\frac{d}{n}\right)^{2,35} W$	$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} W$
(033) }	18	10,0	10,0
(114) }			
(024)	20	5,9	5,8
(233)	22	5,3	5,3
(224)	24	4,8	4,9
(015) }	26	13,0	12,4
(134) }			
(125)	30	7,3	7,3
(006) }	36	3,7	3,7
(244) }			
(136)	46	4,4	4,3
(444)	48	0,7	0,7
(017) }	50	7,0	6,8
(055) }			
(345) }			
(046)	52	1,9	1,9

¹ Wyckoff, The structure of crystals. New-York 1924, str. 201.

Obliczenia przeprowadzono dla obydwu wspomnianych ewentualności strukturalnych.

Przy pierwszej z nich $Ag_{12} (12 V_d) + Hg_{16} (16 C_{3v})$ występował tylko jeden parametr dla spólrzędnych atomów rtęci. Natężenie prążków obliczono przy różnych wartościach parametru u , a mianowicie nadając mu kolejne wartości $1/120, 2/120, 3/120 \dots$ i t. d.

Przy drugiej ewentualności strukturalnej $Ag_{12} (12 C_{4v}) + Hg_{16} (16 C_{3v})$ wchodził w rachubę poza parametrem dla atomów rtęci jeszcze parametr dla atomów srebra. Obliczenia musiano w tym drugim przypadku rozbić na kolejne grupy odpowiadające różnym wartościom parametru atomów srebra ($u = 1/8, 2/8, 3/8 \dots$) i w obrębie każdej z tych grup zmieniano parametr atomów rtęci, nadając mu, jak wyżej, kolejne wartości

$$u = 1/120, 2/120, 3/120 \dots \text{ i t. d.}$$

Zestawienie wyników obliczeń z oszacowaniami optycznie faktycznymi natężeniami prążków, otrzymanych na röntgenogramie, wykazało, że najbliższą i zadawalającą zgodność z röntgenogramem dają natężenia prążków obliczone dla pierwszej kombinacji strukturalnej przy wartości parametru atomów rtęci $u = 23/120 = 19,2$.

Tablica II podaje zestawienie natężeń zaobserwowanych i natężeń obliczonych dla szeregu prążków.

W ten sposób zostały wyznaczone spólrzędne atomów bazy i definitywnie ustalona struktura przestrzenna amalgamatu srebra, a mianowicie atomy bazy mają następujące spólrzędne:

$12 Ag$	$\begin{array}{l} 1/2, 0, 1/4 \\ 1/2, 1/2, 0 \\ 0, 1/4, 1/4 \\ 1/2, 0, 3/4 \\ 3/4, 1/2, 0 \\ 0, 3/4, 1/2 \\ 0, 1/2, 3/4 \\ 3/4, 0, 1/2 \\ 1/2, 3/4, 0 \\ 0, 1/2, 1/4 \\ 1/4, 0, 1/2 \\ 1/2, 1/4, 0 \end{array}$	$16 Hg$	$\begin{array}{l} u, u, u \\ \bar{u}, \bar{u}, \bar{u} \\ \bar{u}, u, \bar{u} \\ \bar{u}, \bar{u}, u \\ \bar{u}, \bar{u}, \bar{u} \\ \bar{u}, u, u \\ u, \bar{u}, u \\ u, u, \bar{u} \\ u+1/2, u+1/2, u+1/2 \\ u, 1/2-u, 1/2-u \\ 1/2-u, u, 1/2-u \\ 1/2-u, 1/2-u, u \\ 1/2-u, 1/2-u, 1/2-u \\ 1/2-u, u, u \\ u, 1/2-u, \\ u, u, 1/2-u \end{array}$
			gdzie $u = 23/120 = 19,2$

§ 5. Metoda obliczeń.

Jak już wspomniano we wstępie, obliczenia strukturalne, a zwłaszcza te, przy których wchodzi w rachubę niewiadomy parametr, wymagają ogromnego nakładu pracy.

Bezpośrednie podstawianie odpowiednich wartości $\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3$ oraz $h_1 h_2 h_3$ do wzorów (6) i (7) wymagałoby zbyt długiego czasu i uciążliwych rachunków przy jednoczesnej trudności należytej ich kontroli. Obliczenie bowiem wypadkowej amplitudy „odbicia“ interferencyjnego od jednej tylko płaszczyzny krystalograficznej i przy jednej tylko określonej wartości parametru wymagałoby jak w danym przypadku amalgamatu srebra ($Ag_3 Hg_4$), obliczenia 28 wyrazów typu $q = \varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3$ przejścia od nich do odpowiednich kątów $2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3)$ i wyznaczenia wartości \cos oraz \sin tych 28 kątów, a następnie dodania tych wartości przy uwzględnieniu mnożników A_1 i A_2 . Jeżeli się zważy, że przy bezpośrednim stosowaniu wzorów (6) i (7) trzeba byłoby analogiczny rachunek powtarzać dla „odbić“ interferencyjnych od każdej innej wchodzącej w rachubę płaszczyzny i w dodatku oddzielnie i niezależnie dla każdej wartości parametru, którą należy zmieniać w możliwie małych a więc i licznych odstępach kolejnych (w danym przypadku 120), staje się oczywistą koniecznością racjonalnego wykorzystania wszelkich możliwości, prowadzących do największego uproszczenia rachunków i ekonomji w pracy.

Pierwszą taką możliwością jest zredukowanie liczby atomów, dla których należy obliczać odpowiednie wartości wyrazu $(\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3)$. Pomocną tutaj staje się konstrukcja tablic spólrzędnych dla różnych grup przestrzennych, przyjęta między innymi w cytowanej pracy Marka.

Tablice takie w większości przypadków zawierają spólrzędne przestrzenne jedynie dla części punktów ugrupowania, podając jednocześnie „operacje“, zapomocą których mogą być z nich wyprowadzone jako pochodne spólrzędne wszystkich pozostałych punktów ugrupowania.

Do takich „operacyj“ należą między innymi:

1. Operacja — „i“ (inwersja), polegająca na tem, że każdemu punktowi o podanych spólrzędnych $(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)$ odpowiada jeszcze punkt $(\overline{\varrho_1} \overline{\varrho_2} \overline{\varrho_3})$.
2. Operacja — „rz“, polegająca na tem, że każdemu punktowi $(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)$ odpowiada jeszcze punkt $(\varrho_1 + \frac{1}{2}, \varrho_2 + \frac{1}{2}, \varrho_3 + \frac{1}{2})$, czyli operacja właściwa grupie translacyjnej Γ_c'' (charakterystycznej dla wolframu) oraz szereg innych.

W rozpatrywanym przypadku amalgamatu srebra miały zastosowanie pierwsze dwie „operacje“ względnie ich kombinacja „(i) rz“.

Przy operacji „i” otrzymujemy dla każdej pary odpowiednich punktów $(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)$ i $(\overline{\varrho_1} \overline{\varrho_2} \overline{\varrho_3})$:

$$\begin{aligned} \cos 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3) + \cos 2\pi (\overline{\varrho_1} h_1 + \overline{\varrho_2} h_2 + \overline{\varrho_3} h_3) = \\ = 2 \cos 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3), \end{aligned}$$

$$\sin 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3) + \sin 2\pi (\overline{\varrho_1} h_1 + \overline{\varrho_2} h_2 + \overline{\varrho_3} h_3) = 0,$$

czyli można dla punktów $(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)$ podanych w tablicy, a więc tylko dla połowy ogólnej ich liczby, obliczyć wartości $\cos 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3)$. Sumę ich należy tylko podwoić, żeby otrzymać potrzebny wynik dla wszystkich punktów. Wartości $\sin 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3)$ można wogóle nie obliczać, gdyż ogólna ich suma obliczona dla wszystkich punktów ugrupowania będzie przy tej „operacji” zawsze równą zeru.

Przy operacji „rz” otrzymujemy dla każdej pary odpowiednich punktów $(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)$ i $(\varrho_1 + \frac{1}{2}, \varrho_2 + \frac{1}{2}, \varrho_3 + \frac{1}{2})$:

$$\begin{aligned} \cos 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3) + \cos 2\pi \left[(\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3) + \frac{h_1 + h_2 + h_3}{2} \right] \\ = 2 \cos 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sin 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3) + \sin 2\pi \left[(\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3) + \frac{h_1 + h_2 + h_3}{2} \right] \\ = 2 \sin 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3), \end{aligned}$$

ponieważ przy grupie translacyjnej Γ_e'' mogą wchodzić w rachubę jedynie odbicia od płaszczyzn, dla których suma indeksów $(h_1 + h_2 + h_3)$ będzie parzystą. Odbicia od płaszczyzn, dla których suma $(h_1 + h_2 + h_3)$ jest nieparzystą, będą z reguły wygaszone, gdyż obydwa powyższe wyrazy będą dla nich zawsze równe zeru. Wystarcza więc obliczyć wartości $\cos 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3)$ oraz $\sin 2\pi (\varrho_1 h_1 + \varrho_2 h_2 + \varrho_3 h_3)$ tylko dla punktów $(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)$ podanych w tablicy, czyli dla połowy ich ogólnej liczby, i podwoić sumy tych wartości.

Jeszcze większe uproszczenie rachunków otrzymuje się w przypadku, kiedy spólrzędne $\frac{3}{4}$ ogólnej liczby punktów ugrupowania otrzymuje się, stosując do spólrzędnych $\frac{1}{4}$ liczby tych punktów skombinowaną operację „(i) rz”, gdyż jak łatwo wykazać na podstawie uwag powyższych, otrzyma się wówczas:

$$\sum_{k=1}^{k=4n} \cos 2\pi (\varrho_1^k h_1 + \varrho_2^k h_2 + \varrho_3^k h_3) = 4 \sum_{k=1}^{k=n} \cos 2\pi (\varrho_1^k h_1 + \varrho_2^k h_2 + \varrho_3^k h_3),$$

$$\sum_{k=1}^{k=4n} \sin 2\pi (\varrho_1^k h_1 + \varrho_2^k h_2 + \varrho_3^k h_3) = 0,$$

gdzie znaczek k przy współrzędnych e oznacza odpowiednie kolejne numery punktów ugrupowania, których ogólna liczba równa się $4n$.

Ten właśnie przypadek zachodził dla 16 atomów rtęci badanego amalgamatu srebra. Można więc było, zamiast obliczać wartości $\cos 2\pi (e_1^k h_1 + e_2^k h_2 + e_3^k h_3)$ oraz $\sin 2\pi (e_1^k h_1 + e_2^k h_2 + e_3^k h_3)$ dla wszystkich 16 atomów ($e_1^k e_2^k e_3^k$), ograniczyć się jedynie do obliczenia wartości $\cos 2\pi (e_1^k h_1 + e_2^k h_2 + e_3^k h_3)$ tylko dla czterech atomów, których współrzędne były podane w tablicy; wystarczyło potem pomnożyć ich sumę przez 4.

Natomiast wartości $\sin 2\pi (e_1^k h_1 + e_2^k h_2 + e_3^k h_3)$ wogóle nie trzeba było obliczać, ponieważ ogólna ich suma obliczona dla wszystkich atomów musiała zawsze równać się zeru.

Znaczną komplikację rachunków powoduje występowanie parametrów w współrzędnych. Wskazaniem bowiem jest nadawanie parametrowi kolejnych, możliwie bliskich sobie wartości, dla których, dla każdej oddzielnie, trzeba przeprowadzać obliczenie natężenia poszczególnych prążków.

W pracy niniejszej, jak już wspomniano, nadawano parametrowi współrzędnych 16 atomów rtęci kolejno wartości: $1/120, 2/120, 3/120 \dots$ i t. d.

Współrzędne pierwszych 4 atomów zmieniały się odpowiednio w sposób następujący:¹⁾

$u =$	$1/120$	$2/120$	i t. d.
	[1/120, 1/120, 1/120]	[2/120, 2/120, 2/120]	
	[1/120, 119/120, 119/120]	[2/120, 118/120, 118/120]	,,
	[119/120, 1/120, 119/120]	[118/120, 2/120, 118/120]	,,
	[119/120, 119/120, 1/120]	[118/120, 118/120, 2/120]	,,

Wprowadzając parametr pomocniczy $a = 120 u$ i mnożąc współrzędne przez 120 ($q_i^k = 120 e_i^k$) można było uprościć rachunki, sprowadzając obliczenie kątów do wzoru:

$$2\pi (e_1^k h_1 + e_2^k h_2 + e_3^k h_3) = \frac{2\pi}{120} (q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3). \quad (9)$$

Rachunki sprowadzały się więc do operowania liczbami całkowitymi ($q_1^k q_2^k q_3^k$), które dla wspomnianych 4 atomów rtęci miały wartości:

¹⁾ Wygodne dla celów rachunkowych dodawanie lub odejmowanie od współrzędnych jednostki (równej stałej siatki krystalicznej) nie wpływało na wynik, zmieniając kąty wielokrotność 2π .



$a =$	I	2	i t. d.
(a, a, a)	$= (1, 1, 1)$	$(2, 2, 2)$	„
$(a, 120-a, 120-a)$	$= (1, 119, 119)$	$(2, 118, 118)$	„
$(120-a, a, 120-a)$	$= (119, 1, 119)$	$(118, 2, 118)$	„
$(120-a, 120-a, a)$	$= (119, 119, 1)$	$(118, 118, 2)$	„

Nadawanie parametrowi u wartości, równych wielokrotności $1/120$, zresztą zupełnie dowolne, było podyktowane wygodą, jaka wynikała z okoliczności że w ten sposób wszystkie kąty $\frac{2\pi}{120} (q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3)$ były zawsze wielokrotnością kąta równego 3° , wobec czego łatwiej było przygotować tablicę pomocniczą, pozwalającą dla każdej otrzymanej i zawsze będącej liczbą całkowitą, wartości wyrazu $s = (q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3)$ odczytać wartości \cos i \sin kąta $\frac{2\pi}{120} (q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3)$.

Tablica ta ma wygląd następujący:

s	Cos	Sin	s	Cos	Sin	s
0	+1,0000	0,0000	—	—	—	—
1	+0,9986	+0,0523	31	-0,0523	+0,9986	61
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
30	0,0000	+1,0000	60	-1,0000	0,0000	90

Okoliczność, że parametr wchodzi do spórzędnych w postaci formy linjowej, a więc i również parametr pomocniczy a , pozwala na dalsze jeszcze uproszczenia rachunków. Różnica bowiem w wartościach wyrazu $s = q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3$, odpowiadających dwu wartościom parametru a , różniącym się o jedność, będzie dla tego samego atomu i płaszczyzny $(h_1 h_2 h_3)$ zawsze jednakową, gdyż będzie zależną jedynie od wartości $h_1 h_2 h_3$ oraz od znaków, z jakimi parametr a wchodzi do trzech spórzędnych.

Mając więc dla każdego prążka wartości $s_a^k = q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3$ obliczone dla parametru $a = 1$ czyli s_1^k , można, ustalwszy wartości Δ^k wspomnianych różnic, otrzymać z nich wszystkie s_2^k, s_3^k, \dots , odpowiadające $a = 2, 3, \dots$ przez zwykłe dodawanie lub odejmowanie niewielkich liczb, pamiętając, że dodanie lub odjęcie wielokrotności 120 nie wpływa na wynik.

Układ takiego tabelarycznego rachunku wyglądałby następująco [oddzielnie dla każdej płaszczyzny $(h_1 h_2 h_3)$]:

$$\sum (nh)^2 = 18; \quad (h_1 h_2 h_3) = (1, 1, 4) \quad \text{Grupa } O_h^9 (16 C_{3v})$$

Nr. atomu k	Δ^k	$a = 1$			2			3		
		s_1^k	\cos	\sin	s_2^k	\cos	\sin	s_3^k	\cos	\sin
1	+6	6	+0,9511	—	12	—	—	18	—	—
2	-4	116	+0,9781	—	112	—	—	108	—	—
3	-4	116	+0,9781	—	112	—	—	108	—	—
4	+2	2	+0,9945	—	4	—	—	6	—	—
—	—	—	+3,9018	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	$\times 4$	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	+15,6072	—	—	—	—	—	—	—

Ze wspomnianej wyżej tablicy pomocniczej nietrudno już wpisać odpowiednie wartości \cos oraz \sin . W rozpatrywanym przypadku atomów rtęci, jak już wspomniano wyżej, nie potrzeba nawet wpisywać wartości \sin .

Nie potrzeba chyba wyjaśniać, jakie korzyści i ekonomję w pracy dają wspomniane wyżej uproszczenia rachunkowe. Są one oczywiste i nie wymagają uzasadnienia.

§ 6. Wyniki.

1. Zbadano metodą Debye'a - Scherrera amalgamat srebra $Ag_3 Hg_4$ otrzymany na drodze chemicznej (metodą Reindersa) oraz amalgamat srebra otrzymujący się bezpośrednio przy stykaniu się srebra z rtęcią.
2. Stwierdzono, że obydwa amalgamaty posiadają identyczną strukturę.
3. Stwierdzono, że wspomniany amalgamat srebra, należący do układu regularnego, posiada stałą siatki $a_w = 10,09 \text{ \AA}$.
4. Ustalono strukturę przestrzenną amalgamatu $Ag_3 Hg_4$, wyznaczając spórzędne 28 atomów bazy.
5. Wypracowano metodę obliczeń przy badaniach strukturalnych, dającą duże uproszczenia w rachunkach i prowadzącą do znacznej ekonomji wysiłku i czasu oraz dającą łatwość kontroli wyników.

Panu Profesorowi S. Pińkowskiemu, pod którego światłem kierownictwem pracę tę wykonałem, składam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki, udzielane mi podczas pracy, oraz za stale okazywaną mi dużą życzliwość.

Tablica I.

$\Sigma(nh)^2$	$\text{Sin}^2 \vartheta \cdot 10^4$ otrzymany	$\text{Sin}^2 \vartheta \cdot 10^4$ obliczony dla $aw=10,09$	Różnica	$\Sigma(nh)^2$	$\text{Sin}^2 \vartheta \cdot 10^4$ otrzymany	$\text{Sin}^2 \vartheta \cdot 10^4$ obliczony dla $a_w=10,09$	Różnica
18	1 049	1 044	+5	66	3 830	3 828	+2
20	1 160	1 160	0	98	5 685	5 684	+1
22	1 280	1 276	+4	102	5 914	5 916	-2
24	1 391	1 392	-1	104	6 037	6 032	+5
26	1 506	1 508	-2	106	6 158	6 148	+10
30	1 733	1 740	-7	108	6 269	6 264	+5
36	2 079	2 088	-9	110	6 386	6 380	+6
46	2 666	2 668	-2	114	6 626	6 612	+14
48	2 777	2 784	-7	116	6 739	6 728	+11
50	2 889	2 900	-11	118	6 857	6 844	+13
52	3 012	3 016	-4	120	6 969	6 960	+9
54	3 127	3 132	-5	122	7 083	7 076	+7
56	3 240	3 248	-8	126	7 315	7 308	+7
62	3 590	3 596	-6	—	—	—	—

Tablica II.

$\Sigma(nh)^2$	$(h_1 h_2 h_3) n$	Natężenie prążków zaobserwowane	Natężenie prążków obliczone	
14	(123)	średni — silniejszy	37,9	2,0
16	(011) IV	b. słaby	8,4	0,4
18	{ (011) III	b. b. silny	190,7	10,0
20	(012) II	średni	20,8	1,1
22	(233)	średni	31,8	1,7
24	(112) II	słaby	13,7	0,7
26	{ (015)	średni	21,3	1,1
30	(125)	średni — słabszy	17,4	0,9
32	(011) IV	b. słaby	2,2	0,1
36	{ (001) VI	średni	17,7	0,9
46	(136)	b. słaby	5,5	0,3
48	(111) IV	słaby	9,4	0,5
52	(023) II	słaby	16,8	0,9
54	{ (127)	b. silny	105,5	5,5
62	{ (112) III	średni	18,6	1,0
	(237)			

Tablica III.

Natężenia prążków ($h_1 h_2 h_3$) przy różnych wartościach parametru spółrzednych atomów rtęci ($a = 120 u$).



a	(123)	(033) (114)	(224)	(125)	(044)
	średni-silniej.	b. b. silny	słaby	średnio-słaby	b. słaby
1	1 034,4	619,8	406,9	578,4	77,1
2	908,8	530,2	341,5	459,4	55,7
3	727,0	403,4	252,9	304,5	23,1
4	522,5	266,3	163,0	159,2	10,7
5	329,6	163,9	89,2	57,5	1,3
6	175,2	62,0	39,3	10,9	0,3
7	73,4	23,5	13,7	8,4	2,2
8	23,9	27,3	3,3	26,1	2,2
9	14,9	61,2	0,5	41,4	0,3
10	28,6	109,4	0,2	42,7	1,3
11	47,1	157,1	0,4	31,3	10,7
12	57,8	195,3	1,6	16,3	23,1
13	54,3	221,5	3,8	6,9	55,7
14	43,9	238,9	6,1	6,1	77,1
15	28,6	253,3	7,1	10,9	85,7
16	17,3	269,1	6,1	15,2	77,1
18	20,6	303,3	1,6	10,9	23,1
20	42,6	306,2	0,2	5,7	1,3
22	46,2	232,3	3,3	14,2	2,2
23	37,9	190,7	13,7	17,4	2,2
24	27,1	136,3	39,3	16,3	0,3
26	14,4	50,4	163,0	7,4	10,7
28	14,4	14,5	341,5	6,9	55,7
	28,6	8,7	—	10,9	85,7



Tablica IV.

Natężenia prążków ($h_1 h_2 h_3$) przy różnych wartościach parametru spółrzędnych atomów srebra (u') i atomów rtęci ($a = 120 u$)



u'	a	(123)	(033) (114)	(224)	(125)	(044)
		średn.-silniej.	b. b. silny	słaby	średn.-słabszy	b. słaby
1/8	0	1 326,1	703,7	167,7	504,9	85,7
	2	1 135,1	592,0	121,8	361,7	55,7
	4	693,1	307,6	39,0	101,2	10,7
	6	271,2	72,1	0,7	0	0,3
	8	47,3	0,6	8,9	47,3	2,2
	10	0	46,4	7,0	71,3	1,3
	12	7,9	101,5	11,5	31,7	30,4
	14	2,8	124,6	5,7	2,3	77,1
	16	4,3	146,7	5,7	0,6	77,1
	18	39,6	186,0	11,5	0	30,4
	20	82,9	205,1	7,0	7,9	1,3
	22	88,9	164,9	8,9	28,2	2,2
	24	54,2	85,0	0,7	31,7	0,3
	26	16,5	22,4	39,0	13,7	10,7
	28	1,4	2,6	121,8	1,3	55,7
30	0	2,6	167,7	0	85,7	
2/8	0	965,1	909,2	167,7	688,7	244,4
	2	803,3	763,2	121,8	245,2	191,5
	4	440,0	433,4	39,0	45,6	92,9
	6	123,7	139,7	0,7	10,9	33,9
	8	2,3	15,1	8,9	103,8	24,0
	10	28,6	29,0	7,0	138,1	56,2
	12	66,6	81,0	11,5	79,8	141,2
	14	49,2	127,2	5,7	23,3	229,8
	16	10,8	187,0	5,7	6,3	229,8
	18	0,9	262,8	11,5	10,9	141,2
	20	14,1	303,3	7,0	37,5	56,2
	22	16,6	262,4	8,9	74,2	24,0
	24	4,0	162,3	0,7	0,2	33,9
	26	1,7	70,1	39,0	49,1	92,9
	28	17,6	24,8	121,8	19,9	191,5
30	28,6	14,9	167,7	10,9	244,4	

Tablica IV (ciąg dalszy).

u'	a	(123)	(033) (114)	(224)	(125)	(044)
		średn.-silniej.	b. b. silny	słaby	średni-słabszy	b. słaby
3/8	0	1 326,1	684,6	167,7	504,9	85,7
	2	1 135,1	544,7	121,8	361,7	55,7
	4	693,1	298,3	39,0	101,2	10,7
	6	271,2	128,1	0,7	0	0,3
	8	47,3	141,9	8,9	47,3	2,2
	10	0	277,5	7,0	71,3	1,3
	12	7,9	412,0	11,5	31,7	30,4
	14	2,8	494,4	5,7	2,3	77,1
	16	4,3	549,1	5,7	0,6	77,1
	18	39,6	591,1	11,5	0	30,4
	20	82,9	575,7	7,0	7,9	1,3
	22	88,9	469,5	8,9	13,7	2,2
	24	54,2	309,4	0,7	31,7	0,3
	26	16,5	174,4	39,0	13,7	10,7
	28	1,4	106,6	121,8	1,3	55,7
30	0	90,1	167,7	0	85,7	
4/8	0	965,1	503,1	72,1	688,7	244,4
	2	803,3	396,1	43,3	245,2	191,5
	4	440,0	171,5	3,2	45,6	92,9
	6	123,7	17,2	13,1	10,9	33,9
	8	2,3	25,9	54,7	103,8	24,0
	10	28,6	130,3	84,8	138,1	56,2
	12	66,6	211,4	61,8	79,8	141,2
	14	49,2	226,6	46,9	23,3	229,8
	16	10,8	217,0	46,9	6,3	229,8
	18	0,9	216,1	61,8	10,9	141,2
	20	14,1	202,6	84,8	37,5	56,2
	22	16,6	144,7	54,7	74,2	24,0
	24	4,0	65,8	13,1	0,2	33,9
	26	1,7	15,5	3,2	49,1	92,9
	28	17,6	9,2	43,3	19,9	191,5
30	28,6	14,9	72,1	10,9	244,4	

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 2 czerwca 1933.

Date	Description	Debit	Credit	Balance
1890				
Jan 1	Balance			
Jan 15	...			
Jan 30	...			
Feb 15	...			
Feb 28	...			
Mar 15	...			
Mar 31	...			
Apr 15	...			
Apr 30	...			
May 15	...			
May 31	...			
Jun 15	...			
Jun 30	...			
Jul 15	...			
Jul 31	...			
Aug 15	...			
Aug 31	...			
Sep 15	...			
Sep 30	...			
Oct 15	...			
Oct 31	...			
Nov 15	...			
Nov 30	...			
Dec 15	...			
Dec 31	...			

W. S. Urbański.

Wpływ ruchu na przewodnictwo elektryczne pewnych hydrosolów.¹⁾

Einfluss der Bewegung auf die elektrische Leitfähigkeit einiger Hydrosole.²⁾

Zusammenfassung.

Es gibt Kolloide, wie Vanadinpentoxyd-Hydrosol (V_2O_5), welche eine optische Anisotropie bei Bewegung erweisen.³⁾ Es lag also nahe, nach einer etwaigen elektrischen Anisotropie zu suchen. Diese Vermutung ist vollständig bestätigt worden.

Die Messungen wurden mit einer Brücken-Methode (Fig. 1) ausgeführt. Als Messungszelle diente die auf Fig. 2 dargestellte Kreuzröhre mit verschiebbaren Elektroden.

Eine Bewegung des V_2O_5 -Sols quer zu den elektrischen Kraftlinien verursacht eine Vergrößerung des elektrischen Widerstandes. Diese Vergrößerung wächst mit der Geschwindigkeit der Strömung und strebt einem Grenzwert zu. Der maximale Zuwachs des Widerstandes ist verhältnismässig grösser bei kleineren Abständen der Elektroden. Das kann erklärt werden, wenn man eine besondere Empfindlichkeit gegen die Bewegung der unmittelbar an die Elektroden grenzenden Flüssigkeit voraussetzt.

Versuche mit weit voneinander entfernten Elektroden (die ausserdem mit Platin-Netzchen abgeschirmt werden können) bestätigen, dass hier eine Veränderung der Leitfähigkeit in der Masse der Flüssigkeit vorhanden ist.

¹⁾ Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie we wrześniu 1932 roku.

²⁾ Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, September 1932.

³⁾ Siehe Fussnoten ¹⁾ und ²⁾ im polnischen Text.

Bei veralteten V_2O_5 -Solen wird die Erscheinung verwickelter:

1. infolge einer Hystereseerscheinung: nach einer durch die Bewegung verursachten Vergrößerung des Widerstandes verkleinert sich dieser im Ruhezustand nur langsam;

2. parallel zu der Vergrößerung des Widerstandes verkleinert sich die elektrische Kapazität des Messgefäßes, welche bei diesen Kolloiden enorm gross ist.

Eine ähnliche Erscheinung wurde in gut dialysierten Fe_2O_3 -Solen beobachtet. Der Unterschied liegt darin, dass hier die Erscheinung sich nur in der Nähe der Elektroden abspielt. Die Erscheinung zeigt eine Hysterese, wird aber von keiner Veränderung der Kapazität begleitet.

Diese Untersuchungen sind nur qualitativ und sollen noch vervollständigt werden.

Physikalisches Institut der Bergakademie Kraków.

Eingegangen am 13. März 1933.

Pewne koloidalne roztwory wykazują anizotropję optyczną podczas ruchu. Jako przykład może służyć hydrosol pięciotlenku wanadowego, V_2O_5 .¹⁾

Tłumaczy się ten fakt podłużnym kształtem cząstek hydrosolu, które ustawiają się wzdłuż strug cieczy.

Stwierdzono również wpływ prądu elektrycznego na optyczną anizotropję omawianego hydrosolu oraz zwiększenie się przewodnictwa przy wzroście natężenia prądu.²⁾

Wobec powyższego można było spodziewać się, że ruch wpływa na przewodnictwo elektryczne hydrosolu V_2O_5 . Praca niniejsza potwierdza to przypuszczenie oraz wykazuje pewne dodatkowe zjawiska. Zbliżone zjawisko znaleziono dla hydrosolu Fe_2O_3 .

A p a r a t u r a.

Pomiar był dokonywany metodą mostkową z prądem przemiennym i telefonem (rys. 1). Źródłem prądu był oscylator lampowy.

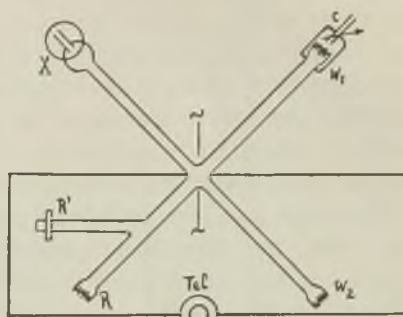
Jednym z ramion mostka (X) było naczynie pomiarowe; trzy opory W_1 , W_2 , R były oporami bezpojemnościowymi i bezindukcyjnymi, utworzonymi z krótkich cienkich drutów manganinowych.

¹⁾ F r e u n d l i c h, Kapillarchemie, 558, Leipzig 1923.

²⁾ J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol. IX, p. 750, London 1929.

Opór W_2 — z jednego drutu — pozostawał stale ten sam ($389,1 \Omega$) we wszystkich pomiarach; opornica W_1 dla jednej serii pomiarów była niezmienna.

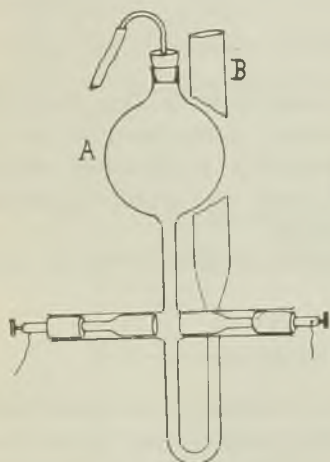
Opornica R była zmienna przez zwieranie poszczególnych oporów; dla uzyskania ciągłości zmiany oporu w tej gałęzi był dołączony szeregowo drut nikielinowy R' ($\sim 8 \Omega$), naciągnięty bifilarnie, z ruchomą metalową poprzeczką. Wielkość całkowitego oporu $R+R'$ tej gałęzi, stosowanego przy pomiarze, była wyznaczana precyzyjnym mostkiem zaraz (najpóźniej w ciągu doby) po pomiarze, ze względu na możliwą zmienność tych oporów.



Rys. 1.

Celem wyrównania faz prądów do opornicy W_1 równolegle był dołączony zmienny kondensator Seibta (około 2000 cm), do którego ewentualnie doczepiano równolegle kondensatorki blokowe.

Naczynie pomiarowe stanowiła rurka szklana o średnicy 7,9 mm, do której prostopadłe były przytopione pośrodku naprzeciw siebie dwie rurki 4 mm, z których jedna kończyła się zbiorniczkiem A , druga zaś po zakręceniu ku górze przechodziła w biuretę B (rys. 2).



Rys. 2.

Elektrody, w kształcie tłoczków, dobrze dopasowanych do wnętrza rurki, były wytoczone z miedzi i grubo pozłoczone; ich czynne powierzchnie pokryto czernią platynową. Osadzone w korkach na końcach rurki, mogły one być przesuwane, przez co otrzymywano zmianę odległości elektrod.

Przepływ cieczy urzeczywistniano przez wdmuchiwanie lub wciąganie powietrza rurką, doprowadzone do ampulki A . Ruch był więc poprzeczny do pola elektrycznego.

Hydrosole pięciotlenku wanadu.

Te koloidy otrzymywano działaniem stężonego kwasu solnego (analitycznego) na wanadan amonowy NH_4VO_3 (chem. czysty Schuchard'a), wzięte w ilościach stechiometrycznych.

Czerwony V_2O_5 przemywano na sączku (nuczy) wielokrotnie, aż koloid zaczynał obficie przechodzić z wodą. Wówczas przenoszono masę z sączka

do kolby (wzgl. dużej probówki) i wyklócano z wodą, której brano początkowo mało, ażeby zbyt nie rozcieńczać roztworu, a następnie, w razie nieprzejścia większej ilości V_2O_5 do roztworu, dodawano wodę w ciągu kilku pierwszych dni. Koloid ustawał się najlepiej w dużych probówkach.

Z probówek lub kolb świeże hydrosole wyciągano zazwyczaj pipetką; w ten sposób unikano wprowadzenie zarówno osadu, jak i górnej warstwy koloidu, na której wytwarza się wskutek parowania cienka błonka („kożuch“) skoagulowanego koloidu. W starszych koloidach błonka ta może opaść i wymieszać się z cieczą; wówczas usuwa się ją przez filtrację. Takie filtrowanie wykonywane było przez bibułę. Tylko hydrosol stary Nr. 4 nie mógł być filtrowany przez bibułę, gdyż natychmiast ścinał się; od błonki zatem, pływającej w niedużej ilości (w przezroczystej poza tem cieczy) uwolniono go zapomocą filtracji przez watę szklaną wymytą mieszkanką chromową, wodą i małą ilością tegoż hydrosolu.

Jedna serja pomiarów była umyślnie wykonana z b. gęstym nie odstałym koloidem.

Do jednego z hydrosoli (Nr. 1) użyto wodę destylowaną dwukrotnie w kwarcowej destylarce, co zresztą nie wpłynęło na zachowanie się produktu.

Stare hydrosole V_2O_5 były przechowywane w zatopionych szklanych ampułkach. Przygotowane one były mniej starannie. 3-letni Nr. 4 wskutek poprzedniego używania zawierał dużo produktów redukcji V_2O_5 (barwa zielona) i miał barwę herbaty; był całkiem przezroczysty. 2-letni V_2O_5 Nr. 3 musiał być nieco rozcieńczony, gdyż przechowywany był w stanie zbyt zagęszczonym.

Pod ultra-mikroskopem Nr. 4 wykazał cząstki dość rzadkie długości do 10μ ; Nr. 3 miał wielkość pałeczek b. rozmaity, dochodzącą do 25μ .

W świeżych hydrosolach nie dało się zauważyć wydłużonej formy cząstek. Gęstość niektórych koloidów wyznaczono dla orientacji przez odparowanie w tyglu na łaźni wodnej i wysuszenie.

Dla Nr. 1 otrzymano 1,35% części suchych, dla Nr. 2 1,7%, dla Nr. 4 0,2%.

Doświadczenie kontrolne.

Dla kontroli mierzono opór roztworu $NaCl$, mającego przewodnictwo tego samego rzędu, co i badane koloidy. Wynik wypadł ujemny: najmniej szego wpływu ruchu cieczy nie zauważono. Również ujemny wynik z hydrosolem Fe_2O_3 , mało dializowanym, można uważać za taką kontrolę.

Poniżej przytaczam zestawienie oporów otrzymanych dla hydrosolu Nr. 1 przy trzech różnych odstępach elektrod w zależności od prędkości przepływu.

Tablica I.

$d = 2 \text{ mm}$		$d = 1 \text{ mm}$		$d = 0,5 \text{ mm}$	
$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	opór Ω
0	340,4	0	165,0	0	68,6
0,14	345,6	0,06	168,7	0,027	71,6
0,55	354,7	0,067	169,6	0,15	74,4
0,7	357,3	0,26	174,8	0,65	77,1
1,4	362,4	1,6	181,4	1,2	78,0
4,0	368,1	2,2	182,8	max.	79,5
max.	370,3	max.	185,2		

Wielkości oporu dla $v = 0$ były mierzone wielokrotnie naprzemian z pomiarami w ruchu i wypadały następująco. Dla $d = 2 \text{ mm}$ 337,7; 340,8; 340,2; 340,65; 339,75.

Dla $d = 1 \text{ mm}$: 163,38; 163,37; 165,0; 165,1; 165,1.

Dla $d = 0,5 \text{ mm}$: 68,66; 68,66; 68,54.

Widzimy, że wahania tych oporów wobec zmian wskutek ruchu są nieznaczne. Również dość stałymi okazują się opory maksymalne.

Przyrosty maksymalne oporu wynoszą:

dla $d = 2 \text{ mm}$ 8,8%; $d = 1 \text{ mm}$ 12,2%; $d = 0,5 \text{ mm}$ 16%.

Ten sam hydrosol był rozcieńczony dwukrotnie, a następnie sześciokrotnie i po kilkunastogodzinnem staniu był poddawany badaniu.

Tablica II.

Hydrosol Nr. 1 dwukrotnie rozcieńczony:

$d = 2 \text{ mm}$		$d = 1 \text{ mm}$		$d = 0,5 \text{ mm}$	
$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	opór Ω
0	435,8	0	210,6	0	73,8
0,55	451,9	—	—	max.	85,3
1,2	456,8	0,9	227,0	$\Delta = +15,6\%$	
3,0	462,6	2,7	231,9	—	—
max.	466,4	max.	233,9	—	—
$\Delta = +7\%$		$\Delta = +11\%$		—	—

Tablica III.

Nr. 1. 6-krotnie rozcieńczony:

$d = 2 \text{ mm}$		$d = 1 \text{ mm}$	
$v = 0$	604,7	$v = 0$	287,1 Ω
$v = \text{max.}$	616,3	$v = \text{max.}$	297,6
$\Delta = +11,6 = \approx +1,9\%$		$\Delta = +10,5 = \approx +3,6\%$	

Z tegoż wyjściowego hydrosolu Nr. 1 otrzymano b. gęsty i lepki koloid przez wymieszanie osadu z wodą. Uzyskano podobne zmiany oporu, wzrastające ze zmniejszaniem odstępów między elektrodami.

Jednakże wystąpiła tu na jaw silna histereza: opór po ustaniu ruchu powoli malał i mógł nie powrócić do dawnej wartości.

Obserwacja między nikolami potwierdziła długotrwałe odkształcenia w cieczy. Podobnie zachowywał się używany do powyższych pomiarów hydrosol Nr. 1, który po kilku dniach nieco zgęstniał przez parowanie, aczkolwiek został przefiltrowany przed użyciem przez bibułę.

Tablica IV.

Hydrosol V_2O_5 Nr. 2 (1,74% suchych części, po wyprażeniu 1,5%)

$d = 8 \text{ mm}$		$d = 2 \text{ mm}$		$d = 1 \text{ mm}$		$d = 0,5 \text{ mm}$	
$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω
0	1096	0	269	0	135	0	66,0
0,5	$\Delta = +9,6$	0,8	$\Delta = 14,75$	0,5	$\Delta = 12,0$	1,52	$\Delta = 11,25$
0,67	$\Delta = +11,5$	1,25	$\Delta = 16,4$	max.	$\Delta = 19,6$	max.	$\Delta = 12,9$
1,54	$\Delta = +19,6$	max.	$\Delta = 25,1$	—	$\approx 14,5\%$	—	$\approx 19,5\%$
max.	$\Delta = +29$	—	—	—	—	—	—
—	$\approx 2,6\%$	—	$\approx 9,3\%$	—	—	—	—

Gdyby zmiana maksymalna oporu właściwego cieczy, gdy cząstki zostają całkowicie zorjentowane, była jednakowa w całej masie, opór całkowity zmieniłby się o tę samą procentową wielkość. Gdyby zmiana zachodziła tylko przy elektrodach, przyrost oporu byłby niezależny od odstępów elektrod. Jak widzimy, nie zachodzi ani jedno, ani drugie, lecz coś pośredniego: przy zwiększaniu odstępów między elektrodami przyrost oporu jest procentowo mniejszy, lecz wielkość tego przyrostu jest większa.

Świadczy to o tem, że mamy do czynienia z obydwoima zjawiskami: zarówno zmianą oporu w całej masie, jak i szczególnie przy elektrodach.

Wobec tego przeprowadzono dwie kontrolne serje pomiarów celem wyjaśnienia, czy zmiana oporu odbywa się w całej masie koloidu i czy rodzaj elektrod (czerń platynowa) nie ma decydującego wpływu.

Pomiary z dużym odstępem elektrod. Elektrody rozsuwano na odległość 32—34 mm, tak że strugi przepływu nie osiągały powierzchni elektrod, co potwierdzała obserwacja naczyń między nikolami.

Stwierdzono przy tem zmiany oporu w chwili ruchu, lecz bardzo chaotyczne i nieokreślone (czasem zauważono zmniejszenie oporu); staje się to zrozumiałem, jeżeli wziąć pod uwagę rozkład strug, które zależnie od lepkości cieczy i sposobu przetłaczania jej miały różny kształt i w różnych swych częściach rozmaicie skierowywały cząstki, miejscami równoległe do prądu elektrycznego, co przypuszczalnie zwiększa przewodnictwo. Dla lepszego zapewnienia, że strugi nie dosięgają elektrod, w jednym pomiarze odgrodzono siateczkami platynowemi elektrody od ruchomej części cieczy. Siatki były uplecione z drutu 0,2 mm z oczkami około 1 mm². Dwie takie siatki umieszczono w rurkach z elektrodami w odstępnie około 8 mm; odległość między elektrodami wynosiła około 20 mm. Przy ruchu hydrosolu V_2O_5 zaznaczył się wzrost oporu (około 1,5%).

Pomiary ze złotemi elektrodami.

Wykonano również pomiary oporów przy elektrodach nie platynowanych. Minimum dźwięku jest przy takich elektrodach niemożliwe do dokładnego odnalezienia.

Pomiary te mogą więc być uważane tylko za jakościowe. Potwierdziły one wpływ ruchu taki sam, jak przy elektrodach platynowanych, t. j. powiększenie oporu, lecz wielkości tej zmiany nie udało się zmierzyć wystarczająco dokładnie.

Stare hydrosole V_2O_5 .

Przy starych hydrosolach V_2O_5 zjawisko komplikuje się pod dwoma względami: 1. Silne objawy histerezy, 2. zmiana pojemności elektrycznej (rzeczywistej czy też pozornej) naczynia pomiarowego¹⁾.

Histeresa nie pozwalała na stwierdzenie ilościowej zależności oporu od prędkości przepływu, jak to było robione ze świeżemi hydrosolami; że taka zależność istnieje, można stwierdzić przy bardzo ostrożnem wprawianiu cieczy w powolny ruch, który następnie zwiększamy.

¹⁾ I. Errera, Journal de Physique 6, 401, 1922.

W poniższych tablicach podano przebieg w czasie niektórych pomiarów, ilustrujący zachowanie się takiego hydrosolu.

Ostatnia rubryka zawiera pojemność kondensatora C, kompensującego pojemność naczynia pomiarowego.

Tablica V.
Hydrosol Nr. 3 dwuletni.

$d = 5 \text{ mm}$			$d = 1,5 \text{ mm}$			
$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω	Pojemn. C	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Czas spoczynku	Opór Ω	Pojemn. C
0	1927,0	6,000	0	—	649,1	8,000
0,2	2070,0	4,800	max.	—	676,3	5,200
0	1955,7	5,000	0	45 sek.	666,0	5,200
1,2	2108,0	5,000	0	8 min.	663,4	7,000
0,4	2061,0	5,000	0	15 min.	658,3	7,600
0	1953,0	5,200	0	17 $\frac{1}{2}$ min.	657,0	7,900
—	—	—	max.	—	677,0	5,500

$d = 1 \text{ mm}$			$d = 0,5 \text{ mm}$		
$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω	Pojemn. C	$v \frac{\text{cm}^3}{\text{sek}}$	Opór Ω	Pojemn. C
0	478,4	7,000	0	257,2	7,000
1,1	507,7	5,500	max.	268,9	4,100
0	488,9	—	0	258,1	7,000
max.	512,0	5,000	max.	268,7	4,000—3,900
0	—	—	O/po 1 min.	260,0	6,000
(po 2 min.)	498,6	5,800	O/po 3 min.	252,2	8,000
max.	512,0	4,700—5,000	—	—	—
stał nieruchomo przez noc, następnego dnia uzyskano					
0	—	—	0	253,2	28,000—27,000
—	—	—	max.	285,5	4,400
—	—	—	O/po 1,5 min.	272,1	7,500
—	—	—	max.	283,6	4,200

Cechami charakterystycznymi tego hydrosolu były: 1. Histereza przewodnictwa i pojemności, przytem opór po uspokojeniu się ruchu szybciej powracał do dawnej wartości, niż pojemność, która zmieniała się wolniej, lecz mogła osiągnąć po kilkunasto-godzinnem staniu wielkości niezwykle duże (jak widzimy z ostatniej tablicy).

2. Odnalezienie minimum tonu przy pomiarze było utrudnione wskutek ciągłego brzęczenia podobnie, jak to bywa, gdy elektrody nie są pokryte czernią platynową. Dopiero dla małych odstępów elektrod znikająca ta niedogodność. Wskutek tego przy dużym odstepie elektrod nie mogła być przeprowadzona kontrola.

Hydrosol 3-letni Nr. 4 o małym stężeniu.

Zachowanie się tego hydrosolu było podobne do wyżej opisanego Nr. 3. Zmiany oporu były mniejsze, co zgadza się ze zmniejszeniem ilości ziaren zawiesiny, lecz pojemność kompensacyjnego kondensatora okazała się bynajmniej nie mniejszą i podlegała takim samym wybitnym zmianom.

Przytaczam wielkości amplitud zmian oporu, które nie mogą jednak być uważane za rzeczywiście maksymalne, gdyż niema nigdy pewności, czy się dostatecznie wyczekało z uspokojoną cieczą.

Również pojemność kompensacyjna C dla stanu spoczynku może być większa lub mniejsza, zależnie od dłuższego, lub krótszego czasu wyczekiwania, i to w stopniu wybitniejszym niż się obserwuje dla zmian oporu.

Tablica VI.

	$d = 2 \text{ mm}$	$d = 1 \text{ mm}$	$d = 0,5 \text{ mm}$
Opór w spoczynku . . .	702—713	377	201 Ω
Max. zmiana oporu . . .	7—9	5	2,3—2,7 Ω
Pojemn. C w spoczynku . . .	do 17 000	do 11 000	10 800 cm
Pojemn. C w ruchu . . .	5 500—7 000	4 800	4 000 cm

Ponieważ hydrosol Nr. 4, jak wspomniano, zawierał produkty redukcji V_2O_5 , a wyniki były takie same, jak poprzednio, możemy wywnioskować, że czystość od tych produktów nie jest rzeczą istotną w badanej kwestji.

Hydrosole wodorotlenku żelazowego.

Otrzymywano te hydrosole z analitycznie czystego $FeCl_3$, z którego amonjakiem strącono $Fe(OH)_3$; osad po dokładnem przemyciu rozpuszczano w roztworze $FeCl_3$ o dużym stężeniu.

Otrzymany roztwór dializowano przez kilka (do 4) tygodni, używając dializatorów papierowych lub kolodjonowych.

Słabo dializowany koloid nie wykazywał zmian przewodnictwa pod wpływem ruchu. Optyczną anizotropję podczas ruchu stwierdzono tylko dla starego hydrosolu. Pod względem elektrycznym jednak zarówno

stare jak i świeże, dobrze dializowane hydrosole nie różniły się. Histereza u tych hydrosoli występuje w sposób wybitny, co nie pozwala na dokładne pomiary ilościowe. Zmiany znajdowano przeważnie tylko dla ruchu szybkiego, czyli maksymalne.

Tablica VII.

Hydrosol Fe_2O_3 Nr. 1 dializowany 4 tygodnie przez papier pergaminowy.

$d = 2 \text{ mm}$			$d = 0,5 \text{ mm}$		
v	Czas	Opór Ω	v	Czas	Opór Ω
o	—	1197	o	—	323,5
max.	—	$\Delta = +66,2$ (1263)	max.	—	334,7
o	po 15 sek.	1259	—	następnego dnia (stał przez noc)	
o	11 min.	1250	o	—	341,5
max.	—	1264	max.	—	357,0
o	15 min.	1253	o	po 1,5 min.	353,5
max.	—	1265	o	7 min.	349,2
o	3 min.	1261	o	23 min.	344,0
max.	—	1267	max.	—	350,6
			o	po 15 min.	340,5
			max.	—	347,0

Tablica VIII.

Hydrosol Nr. 2 dializowany przez błonę z kolodjum.

$d = 2 \text{ mm}$		$d = 0,5 \text{ mm}$	
spocz.	3043 Ω	spocz.	859 Ω
ruch	3175 Ω	ruch	901 Ω
spocz.	3091 Ω	spocz.	883 Ω
po 32 min.		po 7,5 min.	
ruch	3203 Ω	ruch	903 Ω

Tablica IX.

Hydrosol Nr. 1 przy złotych elektrodach dał wyniki następujące:

$d = 2 \text{ mm}$		$d = 0,75 \text{ mm}$	
spocz.	$1263 \pm 3 \Omega$	spocz.	$= 435 \Omega$
ruch	$1278 \pm 3 \Omega$	ruch	$\Delta = +15$
po 3 g	$1217 \pm 3 \Omega$	—	—
ruch	$1260 \pm 3 \Omega$	—	—
spocz.	$1238 \pm 3 \Omega$	—	—
(wkrótce)			

Hydrosol Fe_2O_3 Nr. 3 stary (3-letni) zachowywał się zupełnie podobnie do świeżych. Dzięki mniejszej histerezie (wskutek mniejszego stężenia ? . . .) stwierdzono dobrze w tym przypadku zależności przyrostu oporu od szybkości przepływu np.:

$(d = 2 \text{ mm})$ spocz.	—	$2\ 307 \Omega$
$v = 2 \text{ cm}^3/\text{sek}$	—	$2\ 338 \Omega$
$v = 3,6 \text{ cm}^3/\text{sek}$	—	$2\ 345 \Omega$
$v = \text{max.}$	—	$2\ 350 \Omega$

Tablica X.

Przykład przebiegu pomiarów oporu ($d = 0,5 \text{ mm}$).

v	Opór Ω	v	Opór Ω	v	Opór Ω
o	572,4	o po 2,5 min.	580,0	o po 3 min.	588,9
o,2 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sek.}}$	600,9	pośrednia	603	o po 4 min.	586,8
o (zaraz)	585,8	max.	606	o po 6 min.	586,0
duża	603,3	o (zaraz)	590,8	o po 9 min.	582,5
o (zaraz)	591,0	o po 2 min.	589,8		

Po staniu przez noc opór wynosił $616,3 \Omega$, zmiana przy ruchu $= +31,3 \Omega$.

Pomiar przy dużym odstępie elektrod (około 32 mm), mianowicie takim, że strugi nie dochodzą do nich, dał wynik ujemny zarówno dla świeżych hydrosoli, jak i starego hydrosolu Fe_2O_3 . Również z użyciem siatek platynowych (jak przy V_2O_5) wynik był ujemny.

Wobec tego zmiany oporu należy przypisać wyłącznie cienkiej warstwie w pobliżu elektrod.

Zmian pojemności, jakie zaobserwowano u starych hydrosoli V_2O_5 , tutaj nie stwierdzono. Ultramikroskop pokazał w starym hydrosolu Fe_2O_3 duże skupienia (po kilka) drobniejszych cząstek, które w świeżych występowały wyłącznie pojedynczo.

Zestawienie wyników.

1. Ruch poprzeczny do pola elektrycznego zwiększa opór hydrosoli V_2O_5 i Fe_2O_3 .

2. Zmiana ta zachodzi dla Fe_2O_3 w pobliżu elektrod, dla V_2O_5 — również i w masie cieczy.

3. Stare hydrosole V_2O_5 powodują wielką pojemność elektrostatyczną naczynia pomiarowego, co można przypisać formalnie wielkiej stałej dielektrycznej tych hydrosoli; pojemność ta maleje podczas ruchu cieczy.

4. Hydrosole Fe_2O_3 , oraz stare hydrosole V_2O_5 w tych zmianach wykazują zjawisko histerezy. Zmiana pojemności przy starym V_2O_5 ma inną histerezę, trwalszą, niż zmiana przewodnictwa. Badania powyższe są raczej jakościowe i wymagają dalszego rozwinięcia.

Panu prof. dr. M. J e ż e w s k i e m u pragnę wyrazić szczerę podziękowanie za użyczenie gościny w swym zakładzie.

Zakład Fizyki Akademii Górniczej w Krakowie.

Rękopis otrzymany dn. 13 marca 1933.

Zenon W. Chrapiływyj.

O ujemnych poziomach energii w teorii Diraca.

On negative energy levels in Dirac's theory.

Summary.

The Dirac equation of the electron (1) satisfies both the postulate of relativistic invariance (which is put in evidence by writing it in the spinor form (5)) and the principle of conservation of electric charge (the continuity equation (17) is consistent with the definition (16) of charge and current). But it admits also states of negative total energy E , without any physical meaning, and there is a finite probability of discontinuous transitions between positive and negative energy levels. This probability is quite considerable in Klein's paradoxon (electrons running against a discontinuous potential wall), much smaller in the Sauter-Szczeniowski problem (electrons running against a potential barrier distributed over a finite distance), the portion of electrons penetrating into negative energy region being then $D = e^{-k^2 \pi}$, $k = m_0 c^2 \sqrt{\frac{2 \pi}{ch e F}}$. To remove

this difficulty, Schrödinger has proposed to alter the manner of adjoining operators to physical magnitudes. He divides the eigenfunctions into „positive“ and „negative“ ones, according to the sign of correspondent eigenvalues. An operator is called „odd“ or „even“ if it changes (does not change) the sign of a function. Every operator f , which is an analytic function of the operators a , b , c , can be decomposed into an even

and an odd part, \tilde{f} and \tilde{f} , according to (10). For the coordinate and velocity operators this is done by (8) and (9). Only the even part is to be used in the description of physical systems. This correction, which, as Schrödinger has shown, is numerically small, is considered critically in § 3. It is applied to the Sauter-Szczeniowski problem, the equations obtained (12), (14) are written in spinor notation (15), from which it is evident, that the Schrödinger correction destroys the inva-

riant character of Dirac's equations. Moreover, it is shown, that neither the former expressions (16) nor the expressions (16a), which plausibly should replace them, satisfy the continuity equation. If one would choose entirely new expressions for j and q in order to fit the continuity equation, these would be inconsistent with usual interpretation of the v_i as velocity components. As the Schrödinger correction interferes with the foundations of the theory, the question arises, how one would have to modify the Dirac equations in order to get rid of the negative energy difficulty, at the same time keeping intact both the invariance and the conservation of charge. This question is investigated in § 4, on the same example. A generalization of the spinor analysis, given by Infeld, is used to this purpose. It consists in leaving to the antisymmetric fundamental spinor $\varepsilon_{\lambda\mu}$ its general form, without specializing it in as (3); one assumes only $\frac{I}{\varepsilon_{12}} = \varepsilon_{12}$. The Dirac equation thus modified, (17a) resp. (17b), differs from the unmodified one only by the factor ε_{12} before $m_0 c^2$. If one supposes that ε_{12} is a real and slowly changing function of the coordinates, Sauter's calculations can be immediately transferred here. The rate of penetration of electrons (19) can be made equal to zero, if one chooses the function $\varepsilon = \varepsilon_{12}^2$ so, that (20) is fulfilled. The whole investigation is not to be regarded as a positive method of facing the discussed difficulty, it has only to confirm, that, to attain this purpose, one would have to modify very considerably Dirac's equation, because the function ε_{12} , although slowly changing, assumes large values.

Lwów, Institute of Theoretical Physics of the University.

Manuscript received April 20, 1933.

§ 1. W dzisiejszym stanie mechaniki kwantowej najlepszym narzędziem opisu zjawisk atomowych w wypadku jednego elektronu jest równanie falowe Diraca, ponieważ jedynie ono czyni zadość zarówno (szczególniej) zasadzie względności, jak i zasadzie zachowania naboju elektrycznego. Tworzy się je wedle ogólnego w mechanice falowej przyjętego schematu:

operator energii \times funkcja falowa $u = 0$.

Dla utworzenia operatora energii wychodzi Dirac nie z formy kwadratowej:

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m_0 c^2,$$

lecz z formy dwulinjowej:

$$\frac{E}{c} = \frac{v_1}{c} p_1 + \frac{v_2}{c} p_2 + \frac{v_3}{c} p_3 + \sqrt{1 - \beta^2} m_0 c, \quad \beta = \frac{v}{c},$$

przyczem osobny szereg operatorów przyporządkowuje impulsom:

$$p \succ x \text{ grad} + \frac{e}{c} A, \quad E \succ -x \frac{\partial}{\partial t} + e \varphi$$

($x = \frac{h}{2\pi i}$, A potencjał wektorowy, φ skalarny), osobny zaś prędkościom:

$$\frac{v_i}{c} \succ \gamma_i (i = 1, 2, 3), \quad \sqrt{1 - \beta^2} \succ \gamma_4.$$

W ten sposób otrzymuje:

$$\left[\sum_{i=1}^3 \gamma_i \left(x \frac{\partial}{\partial x^i} + \frac{e}{c} A_i \right) + \left(x \frac{\partial}{\partial x^4} + \frac{e}{c} A_4 \right) + \gamma_4 m_0 c \right] u = 0, \quad (I)$$

$$(x^4 = ct, A_4 = -\varphi),$$

a w szczególności dla elektronu swobodnego:

$$\left(H + x \frac{\partial}{\partial t} \right) u = 0, \quad H = c(\gamma_1 p_1 + \gamma_2 p_2 + \gamma_3 p_3 + \gamma_4 m_0 c). \quad (Ia)$$

Operatory γ_i można w sposób wiadomy przedstawić jako pewne tablice algebraiczne czwartego rzędu; wówczas równanie to rozpada się na cztery:

$$\left(x \frac{\partial}{\partial x^1} + \frac{e}{c} A_1 \right) \begin{bmatrix} -u_4 \\ -u_3 \\ u_2 \\ u_1 \end{bmatrix} + i \left(x \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{e}{c} A_2 \right) \begin{bmatrix} u_4 \\ u_3 \\ -u_2 \\ u_1 \end{bmatrix} + \left(x \frac{\partial}{\partial x^3} + \frac{e}{c} A_3 \right) \begin{bmatrix} u_4 \\ u_3 \\ u_2 \\ -u_1 \end{bmatrix} = 0, \quad (Ib)$$

$$\begin{bmatrix} u_3 \\ u_4 \\ u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} + \left(x \frac{\partial}{\partial x^4} + \frac{e}{c} A_4 \right) \begin{bmatrix} u_3 \\ u_4 \\ u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} + m_0 c \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} = 0.$$

Niezmienniczość wobec grupy Lorentza nie jest widoczna ani z postaci (I) ani (Ib), występuje natomiast wyraźnie, gdy zastosujemy pisownię spinorową.¹⁾

1) Van der Waerden, Gött. Nachr. 1929, S. 100.

O. Laporte and G. Uhlenbeck, Phys. Rev. 37, 1381, 1931.

L. Infeld, Phys. ZS. 33, 475, 1932.

Spinorem stopnia pierwszego nazywamy układ dwu wielkości ξ^λ (ξ^1, ξ^2) wzgl. $\bar{\xi}^\lambda$ ($\bar{\xi}^1, \bar{\xi}^2$), które posiadają tę własność, że przy transformacji unimodularnej:

$$\begin{aligned} \xi^{1'} &= \alpha_1{}^1 \xi^1 + \alpha_2{}^1 \xi^2 & \bar{\xi}^{1'} &= \bar{\alpha}_1{}^1 \bar{\xi}^1 + \bar{\alpha}_2{}^1 \bar{\xi}^2 \\ \xi^{2'} &= \alpha_1{}^2 \xi^1 + \alpha_2{}^2 \xi^2 & \bar{\xi}^{2'} &= \bar{\alpha}_1{}^2 \bar{\xi}^1 + \bar{\alpha}_2{}^2 \bar{\xi}^2 \end{aligned} \quad |\alpha_i{}^k| = |\bar{\alpha}_i{}^k| = I \quad (2)$$

iloczyn skalarny dwóch takich spinorów:

$$\xi^\lambda \eta_\lambda = -\bar{\xi}_\lambda \eta^\lambda$$

pozostaje niezmiennikiem. Spinory wyższych stopni transformują się jak odpowiednie iloczyny składowych spinora stopnia pierwszego.

Składowe współzmiennie i przeciwzmiennie spinora związane są z sobą zapomocą spinora fundamentalnego:

$$\begin{aligned} \xi^\mu &= \varepsilon^{\mu\lambda} \bar{\xi}_\lambda, \quad \bar{\xi}_\mu = \varepsilon_{\mu\lambda} \xi^\lambda, \\ \varepsilon^{\mu\lambda} &= \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_{\mu\lambda} = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ I & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3)$$

Pomiędzy spinorem stopnia drugiego $\alpha_{i\lambda}$ a wektorem czwórkowym A^i da się ustalić jedno-jednoznaczna odpowiedniość:

$$\begin{aligned} \frac{I}{2} (\alpha_{\dot{1}1} + \alpha_{\dot{1}2}) &= A^1 = A_1, \\ \frac{I}{2i} (\alpha_{\dot{1}1} - \alpha_{\dot{1}2}) &= A^2 = A_2, \\ \frac{I}{2} (\alpha_{\dot{1}1} - \alpha_{\dot{2}2}) &= A^3 = A_3, \\ \frac{I}{2} (\alpha_{\dot{1}1} + \alpha_{\dot{2}2}) &= A^4 = -A_4; \end{aligned} \quad (4) \quad \frac{I}{2} (\partial_{\dot{1}1} + \partial_{\dot{1}2}) = \frac{\partial}{\partial x^{1'}} \quad (4a)$$

i t. d.,

tak, że do każdej transformacji (2) spinora λ, μ należy Lorentzowska transformacja wektora A^i ; naodwrot każdej transformacji Lorentza dla A^i odpowiadają dwie, różne co do znaku transformacje typu (2), przyczem

$$-\frac{I}{2} \alpha_{\lambda\mu} \alpha^{\lambda\mu} = A_i A^i$$

jest niezmiennikiem.

Układ równań jest niezmienniczy wobec grupy Lorentza, jeżeli każde z nich da się przedstawić jako związek między odpowiednimi składowymi spinorów.

Uczyńmy to z równaniami (Ib), podstawiając $u_1 \rightarrow -\varphi^2$, $u_2 \rightarrow \varphi^1$, $u_3 \rightarrow \chi^1$, $u_4 \rightarrow \chi^2$, $A^i \rightarrow \alpha^i \lambda_{\mu}$, a otrzymamy:

$$\begin{aligned} \left(\partial_{\sigma \varrho} + \frac{I}{x} \alpha_{\sigma \varrho} \right) \chi^{\sigma} - \frac{m_0 c}{x} \varphi_{\varrho}^{\dot{}} &= 0, \\ \left(\partial_{\sigma \varrho} + \frac{I}{x} \alpha_{\sigma \varrho} \right) \varphi^{\sigma} + \frac{m_0 c}{x} \chi_{\varrho} &= 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Lewe strony tych równań, będące spinorami stopnia pierwszego, oznaczmy przez $\Gamma_{\varrho}^{\dot{}}$ i A_{ϱ} ; wówczas możemy napisać krótko:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varrho}^{\dot{}} &= 0, \\ A_{\varrho} &= 0. \end{aligned} \tag{5a}$$

§ 2. Wadą teorii Diraca jest to, że oprócz wartości dodatnich energii całkowitej E dopuszcza też wartości ujemne, pozbawione fizykalnego znaczenia, przyczem istnieje skończone prawdopodobieństwo przejścia układu od energii dodatniej do ujemnej.

Najprostszym przykładem zagadnienia, w którym pojawiają się energie ujemne, jest t. z. paradoks Kleina.¹⁾ Klein rozpatruje zachowanie się wiązki elektronów, która natrafia na nieciągły skok potencjału. Część elektronów odbija się od tej „ściany potencjału“, część zaś (nieznaczna) przenika, tem mniejsza oczywiście, im większy potencjał hamujący; dla $\varphi \cong \frac{I}{e} (E - m_0 c^2)$ mamy całkowite odbicie, zgodnie z przewidywaniami klasycznej teorii. Lecz dla bardzo dużych wartości potencjału, $e\varphi > E + m_0 c^2$, elektrony zaczynają znowu przenikać i przychodzą na drugą stronę z ujemną energią kinetyczną $E - e\varphi \leq -m_0 c^2$. Niepokojąco duże prawdopodobieństwo takiego przejścia²⁾ tłumaczono zbyt wielką idealizacją problemu, gdyż w konkretnych doświadczeniach nie spotykamy się z nieciągłym skokiem potencjału (B o h r). Aby rzecz wyjaśnić, S z c z e n i o w s k i³⁾ i S a u t e r⁴⁾ zastąpili nieciągłą barjerę przez potencjał, rozłożony linjowo; elektrony mają tu do pokonania stałe pole elektryczne na pewnej przestrzeni. Ułamek elektronów, przenikających do obszaru energii ujemnej, wynosi według S a u t e r a $D = e^{-k^2 \pi}$, $k^2 = m_0^2 c^2 \frac{2\pi}{\hbar e F}$. Przyjmuje

1) O. Klein, ZS. f. Phys. 53, 157, 1929.

2) Dla $\varphi \gg \infty$ wynosi ono kilkadziesiąt procent.

3) S. S z c z e n i o w s k i, Spr. Pol. Tow. Fiz. V, 215, 1931; ZS. f. Phys. 73, 553, 1931.

4) F. Sauter, ZS. f. Phys. 73, 547, 1931.

on wartości dostrzegalne tylko, jeśli $k \cong r$, $eF \frac{h}{2\pi m_0 c} \cong m_0 c^2$, t. zn. jeśli potrzebny potencjał hamujący (rzędu $\frac{m_0 c^2}{e}$) jest skupiony na bardzo krótkiej przestrzeni, rzędu $\frac{h}{m_0 c} \cong 10^{-11}$ cm. Podobny wynik otrzymali też w późniejszych swych pracach: S a u t e r¹⁾ przyjmując nie linjowy, lecz pewien bardziej skomplikowany wzrost potencjału oraz S z c z e n i o w s k i²⁾ dla zupełnie dowolnego przebiegu funkcji potencjalnej.

Interesującą próbę usunięcia opisanej trudności podjął S c h r ö d i n g e r³⁾. Funkcje właściwe równania Diraca, należące do dodatnich wzgl. ujemnych wartości energii. nazywa on „dodatnimi ψ_i^{+} ” i „ujemnymi ψ_i^{-} ”; w szerszym znaczeniu dodatnią wzgl. ujemną nazywa się każda funkcja, która da się rozwinąć wedle samych funkcji właściwych ψ_i^{+} wzgl. ψ_i^{-} operatora H . Wszelką inną funkcję, „mieszaną”, można przedstawić jako sumę pewnej funkcji dodatniej i ujemnej. Tylko funkcje dodatnie dopuszczają zadowalającą interpretację fizykalną; trudność polega na tem, że układ może przejść ze stanu opisanego samymi funkcjami dodatnimi do stanu, opisanego funkcjami ujemnymi lub mieszanymi. Wyjątkiem jest problem elektronu swobodnego; otrzymujemy wówczas bowiem

$$x du = -H u dt;$$

jeśli u była dodatnią na początku, to pozostaje nią zawsze, gdyż operator H nie zmienia dodatniego wzgl. ujemnego charakteru funkcji. Operator H nazywamy parzystym. Inaczej jest, gdy elektron znajdzie się np. w polu elektrycznym; wtedy

$$x du = - (H - V) u dt,$$

skąd widać, że funkcja u , pierwotnie dodatnia, z czasem może się zmienić na mieszaną. Aby to uniemożliwić, S c h r ö d i n g e r zmienia przepis, przyporządkowujący wielkościom fizykalnym operatory, tak, aby także $H - V$ był operatorem parzystym.

Ogólnie nazywamy parzystym (wzgl. nieparzystym) każdy operator, który nie zmienia (wzgl. zmienia) „znaku” funkcji. Można udowodnić, że każdy operator B da się rozłożyć na część parzystą \tilde{B} i nieparzystą $\tilde{\tilde{B}}$:

$$B = \tilde{B} + \tilde{\tilde{B}}. \quad (6)$$

¹⁾ F. S a u t e r, ZS. f. Phys. 73, 547, 1931.

²⁾ S. S z c z e n i o w s k i, Acta Phys. Pol. I, 363, 1933.

³⁾ E. S c h r ö d i n g e r, Preuss. Ak. 1931, S. 62.

R. M. L a n g e r, Phys. Rev. 38, 779, 1931.

Kryterjum parzystości (wzgl. nieparzystości) operatora jest znikanie którejkolwiek z wielkości C_1, C_2, \dots (wzgl. D_1, D_2, \dots) określonych w sposób następujący:

$$\begin{aligned} HB - BH = C_1, & & HB + BH = D_1, \\ HC_1 - C_1H = C_2, & & HD_1 + D_1H = D_2, \\ & & \text{i t. d.} \end{aligned} \quad (7a) \qquad (7b)$$

Sprawdzamy na podstawie tego kryterjum, że dla prędkości:

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_i &= \gamma_i - cH^{-1} \hat{p}_i, \quad i = 1, 2, 3 \\ \tilde{\gamma}_i &= cH^{-1} \hat{p}_i, \end{aligned} \quad (8)$$

zaś dla współrzędnych:

$$\begin{aligned} \tilde{x}_i &= \frac{cx}{2} H^{-1} \tilde{\gamma}_i = -\frac{cx}{2} \tilde{\gamma}_i H^{-1}, \\ \tilde{x}_i &= x_i - \frac{cx}{2} H^{-1} \tilde{\gamma}_i = x_i + \frac{cx}{2} \tilde{\gamma}_i H^{-1}, \quad i = 1, 2, 3; \end{aligned} \quad (9)$$

operatory pędu \hat{p}_i natomiast są w całości parzyste.

Możemy teraz rozłożyć każdy operator, będący funkcją analityczną współrzędnych, prędkości i pędów. Można bowiem wykazać, że, jeśli operator f jest funkcją innych operatorów a, b, c, \dots $f = f(a, b, c, \dots)$, to:

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= \frac{1}{2} \left(f(a, b, c, \dots) - f(\tilde{a}-\tilde{a}, \tilde{b}-\tilde{b}, \dots) \right), \\ \tilde{\tilde{f}} &= \frac{1}{2} \left(f(a, b, c, \dots) + f(\tilde{a}-\tilde{a}, \tilde{b}-\tilde{b}, \dots) \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Uskuteczniejszy w ten sposób rozkład wszystkich potrzebnych operatorów, umawiamy się każdą wielkość fizykalną opisywać nie, jak dotychczas, zapomocą operatora B , lecz zapomocą \tilde{B} ; wtedy przejścia do energii ujemnych nie będą się zdarzały.¹⁾

§ 3. Zbadamy, czy zmienione w ten sposób równanie Diraca czyni zadość obu naczelnym postulatam, przytoczonym na wstępie § 1, t. j. zasadzie względności i zasadzie zachowania naboju elektrycznego.

Wypisujemy równanie Diraca dla zagadnienia Szczeniowskiego i Sautera, gdzie elektron porusza się wzdłuż osi x -ów wbrew stałemu polu elektrycznemu F :

$$\left(H + x \frac{\partial}{\partial t} - eFx \right) u = 0, \quad H = c\gamma_1 \hat{p}_1 + \gamma_4 m_0 c^2, \quad (11)$$

¹⁾ Poprawka Schrödingera jest numerycznie drobna, gdyż $\tilde{x}_i = 10^{-11}$ cm.

i wprowadzamy tu poprawkę Schrödingera, t. j. zamiast x wstawiamy:

$$\tilde{x} = x - \tilde{x} = x - \frac{c x}{2} H^{-1} \gamma_1 + \frac{c^2 x}{2} H^{-2} \rho_1;$$

otrzymamy wtedy

$$\left(H + x \frac{\partial}{\partial t} - e F x + \frac{c F e x}{2} H^{-1} \gamma_1 - \frac{e F c^2 x}{2} H^{-2} \rho_1 \right) u = 0. \quad (12)$$

W celu usunięcia operatorów H^{-1} i H^{-2} mnożymy lewostronnie przez

$$H^2 = m_0^2 c^4 + c^2 \rho_1^2$$

i uwzględniamy, że:

$$H \gamma_1 = c \rho_1 + \gamma_4 \gamma_1 m_0 c^2;$$

otrzymujemy w ten sposób:

$$\left\{ H^2 \left[c \gamma_1 \rho_1 + \gamma_4 m_0 c^2 + x \frac{\partial}{\partial t} - e F x \right] + \gamma_4 \gamma_1 \frac{e F m_0 c^3 x}{2} \right\} u = 0. \quad (13)$$

Mnożymy jeszcze z lewej strony przez γ_4 i wyrażamy γ_1 i γ_4 zapomocą tablic:

$$\left(a + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ -u_3 \\ u_2 \\ u_1 \end{bmatrix} + \left(\frac{I \partial}{c \partial t} - \frac{e}{c} F x \right) \begin{bmatrix} u_3 \\ u_4 \\ u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} + \frac{m_0 c}{x} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} + b \begin{bmatrix} u_2 \\ u_1 \\ -u_4 \\ -u_3 \end{bmatrix} = 0, \quad (14)$$

$$a = \frac{m_0^2 c^2}{x^2}, \quad b = \frac{e F m_0}{2 x^2}.$$

Teraz zastąpimy wektory przez odpowiednie spinory wedle (4) i (4a); ponieważ graniasty nawias jest identyczny z niepoprawionem równaniem Diraca, mieć będziemy

$$\begin{aligned} a \Gamma_i + \partial_{i2} \partial_{i2} \Gamma_i + b \varphi_i &= 0 \\ a \Gamma_{\dot{2}} + \partial_{i2} \partial_{i2} \Gamma_{\dot{2}} + b \varphi_i &= 0 \\ a \Delta_2 + \partial_{i2} \partial_{i2} \Delta_2 + b \chi_1 &= 0 \\ a \Delta_1 + \partial_{i2} \partial_{i2} \Delta_1 - b \chi_2 &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Widocznem jest, że nie są to dwie pary równań spinorowych. A więc równania Diraca, po uwzględnieniu poprawki Schrödingera, tracą charakter niezmienniczy wobec grupy Lorentza, o ile dla funkcji u przyjmuje się te same, co dotychczas, równania transformacyjne.

Spróbujemy obecnie określić wektor prądu i gęstość naboju w zmodyfikowanej teorii. W zwyczajnej teorii Diraca wyrażenia

$$\begin{aligned} \bar{j}_i &= c\bar{u} \bar{\gamma}_i u, \\ \rho &= -c\bar{u} \cdot \mathbf{I} \cdot u, \end{aligned} \quad i = 1, 2, 3 \quad (16)$$

z jednej strony zgadzają się dobrze z interpretacją $c\bar{\gamma}_i$ jako operatora prędkości, z drugiej zaś spełniają równanie ciągłości, będące wyrazem zasady zachowania elektryczności:

$$\operatorname{div} \bar{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (17)$$

czyli dla problemu jednowymiarowego:

$$c \frac{\partial}{\partial x} (\bar{u} \gamma_1 u) + \frac{\partial}{\partial t} (\bar{u} u) = 0. \quad (17a)$$

Mnożąc zaś poprawione równanie (12) przez \bar{u} , a sprzężone z niem równanie przez u i odejmując je od siebie, mieć będziemy:

$$c\bar{u} \frac{\partial}{\partial x} (\bar{u} \gamma_1 u) + \frac{\partial}{\partial t} (\bar{u} u) + cF (\bar{u} \tilde{x} u - \tilde{x} \bar{u} u) = 0. \quad (18)$$

Ostatni wyraz nie znika, gdyż \tilde{x} zawiera operator \hat{p}_1 , oznaczający różniczkowanie względem współrzędnej.

Jeśli zatem pozostaniemy przy definicji (16) prądu i gęstości, to nie będzie spełnione równanie ciągłości (17). Należy zaznaczyć, że, gdybyśmy przyjęli odpowiednio zmodyfikowaną definicję:

$$\begin{aligned} \bar{j}_i &= c\bar{u} \tilde{x} \gamma_i u, \\ \rho &= -c\bar{u} \cdot \mathbf{I} \cdot u, \end{aligned} \quad i = 1, 2, 3 \quad (16a)$$

to i tak równanie ciągłości nie byłoby spełnione.

Możnaby oczywiście postępowanie to odwrócić i starać się zdefiniować \bar{j} i ρ jako pewne wyrażenia z u i \bar{u} (oraz ewentualnie γ_i) tak dobrane, aby zasada (17) zachowała swą ważność. Ale wówczas zatraci się prosty związek między wektorem prądu \bar{j} a wektorem $c\bar{\gamma}_i$, którego wobec tego nie można będzie interpretować jako operatora prędkości.

Tak powstaje alternatywa: albo zatrzymać dotychczasową interpretację operatorów, a uznać zasadę zachowania elektryczności za nieobowiązującą, co odebrałoby teorii wszelki sens fizyczny; albo też, dla utrzymania tej zasady, zrezygnować ze zwykłej interpretacji operatorów, co znowu wkraczałoby w same podstawy teorii.

§ 4. Nasuwa się pytanie, o ile należałoby zmodyfikować równania Diraca, aby, nie naruszając ani niezmienniczości ani zasady zachowania naboju, usunąć trudność ujemnych energii. Przeprowadzimy taką próbę dla jednego zagadnienia szczególnego.

W tym celu oprzemy się na uogólnieniu analizy spinorowej, podanem przez Infelda.¹⁾ Polega ono na tem, że spinorowi fundamentalnemu nie nadaje się prostej postaci (3), zakłada się jedynie, że ε^{12} jest funkcją rzeczywistą współrzędnych i że $\frac{I}{\varepsilon_{12}} = \varepsilon^{12}$. Oznacza to wprowadzenie pola metrycznego.

Równania Diraca przyjmują uogólnioną postać:

$$\begin{aligned} \left(\partial_{\sigma\rho} + \frac{I}{x} a_{\sigma\rho} \right) \varepsilon \chi^{\sigma} - \frac{m_0 c}{x} \varphi_{\rho} &= 0, \\ \left(\partial_{\sigma\rho} + \frac{I}{x} a_{\sigma\rho} \right) \varepsilon \varphi^{\sigma} + \frac{m_0 c}{x} \chi_{\rho} &= 0, \end{aligned} \quad \varepsilon = |\varepsilon_{\lambda\mu}| = (\varepsilon_{12})^2. \quad (17)$$

Zapomocą podstawienia:

$$\varepsilon \varphi^i \rightarrow u_{\rho}, \quad \varepsilon \varphi^2 \rightarrow -u_1, \quad \varepsilon \chi^1 \rightarrow u_3, \quad \varepsilon \chi^2 \rightarrow u^4,$$

możemy przejść do postaci wektorowej

$$\left[\sum_{i=1}^3 \gamma_i \left(x \frac{\partial}{\partial x^i} + \frac{e}{c} A_i \right) + \left(x \frac{\partial}{\partial x^4} + \frac{c}{e} A_4 \right) + \gamma_4 \varepsilon_{12} m_0 c \right] u = 0. \quad (17a)$$

Zasada zachowania naboju jest spełniona przy następującej definicji prądu i gęstości:

$$\begin{aligned} j_i &= \frac{I}{\varepsilon} e \bar{u} \gamma_i u, \quad i = 1, 2, 3, \\ \rho &= -\frac{I}{\varepsilon} e \bar{u} \cdot I \cdot u. \end{aligned} \quad (18)$$

Równanie (17a) dla zagadnienia Sautera-Szczeniowskiego ma postać:

$$\left(c \gamma_1 x \frac{\partial}{\partial x} + \gamma_4 \varepsilon_{12} m_0 c^2 + E - e F x \right) \psi = 0, \quad u = \psi e^{\frac{E}{x}},$$

różni się więc od (II) tylko współczynnikiem ε_{12} przy $m_0 c^2$. Jeżeli jeszcze założymy, że ε_{12} jest funkcją wolnozmienną, będzie można przenieść tu odrazu wyniki obliczeń Sautera.²⁾

1) L. Infeld, Phys. ZS. 33, 475, 1932.

2) F. Sauter, ZS. f. Phys. 69, 742, 1931.

W swoim ruchu wzdłuż osi x -ów elektron przechodzi przez trzy obszary:

I: $-\infty < x < x_1$, energia potencjalna stała $V_1 = eFx_1$

II: $x_1 < x < x_2$, $V = eFx$, ruch wbrew polu elektrycznemu,

III: $x_2 < x < \infty$, $V_2 = eFx_2$,

$E - eFx_1 < m_0 c^2$, $E - eFx_2 < -m_0 c^2$.

Wprowadzamy za Sauterem oznaczenia: $\xi = \sqrt{\frac{2\pi}{hec F}} (eFx - E)$,

$$k = m_0 c^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hec F}},$$

$$q_1^2 = \xi_1^2 - \varepsilon k^2, \quad q_2^2 = \xi_2^2 - \varepsilon k^2. \quad (18)$$

Stosunek prądu przepuszczonego do prądu padającego wynosi: ¹⁾

$$D = \frac{q_2 \frac{\xi_2}{k} + q_2 \frac{b_2}{a_2}}{q_1 \frac{\xi_1}{k} + q_1 \frac{a_1}{b_1}}, \quad (19)$$

gdzie a , b są to pewne stałe, które należy tak dobrać, aby rozwiązania na ψ w obszarze I i III (fale płaskie) łączyły się w sposób ciągły z rozwiązaniami w obszarze II. Stosunek D będzie zerem, t. zn. elektrony nie dostaną się wcale do obszaru energii ujemnej III, jeżeli funkcję ε , którą jeszcze możemy dysponować, zdefiniujemy tak, aby $q_2 = 0$. Wedle (18) nastąpi to, gdy

$$\begin{aligned} \xi_2^2 - \varepsilon k^2 &= 0, \\ \varepsilon (\xi_2) &= \frac{\xi_2^2}{k^2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Można zatem przez odpowiedni dobór funkcji ε uniemożliwić przejście do stanu energii ujemnej. Funkcja ε , a z nią ε_{12} jest wprawdzie wolno-zmienna, lecz wartości posiada bardzo znaczne, gdyż $\frac{\xi_2^2}{k^2} = \left(\frac{eFx_2 - E}{m_0 c^2}\right)^2$ może być duże przy silnem polu F . Równanie zmodyfikowane (17a) odbiega tedy znacznie od pierwotnego równania Diraca (1).

Podana tu próba usunięcia omawianej trudności nie ma znaczenia pozytywnego; pozostawiamy zwłaszcza na uboczu pytanie, czy powiodłaby się poza naszym zagadnieniem jednowymiarowem także w przypadkach ogólniejszych. Rozważania powyższe miały tylko służyć na poparcie tezy, że *usiłowanie pozbycia się energii ujemnej zmusza do gruntownej zmiany*

¹⁾ F. Sauter, ZS. f. Phys. 69, 742, 1931.

równań Diraca, a żadna drobna poprawka w rodzaju Schrödingerowskiej do celu nie doprowadzi.

Za życzliwe poparcie, za cenne wskazówki i dyskusje składam serdeczne podziękowanie Panom Prof. S. Lorii i Prof. S. Szczeniowskiemu oraz Doc. L. Infeldowi.

Lwów, Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Jana Kazimierza.

Rękopis otrzymany dn. 20 kwietnia 1933.

Z. Chrapływyj.

O potencjale własnym elektronu w mechanice falowej.

Über das Eigenpotential des Elektrons in der Wellenmechanik.

Zusammenfassung.

Das in den Wellengleichungen der Quantenmechanik auftretende Potential umfasst bekanntlich nur die Wirkungen von äusseren Ladungen. Da nun im Falle der freien Elektronen (Kathodenstrahlen) das Eigenpotential nicht gut auszuschliessen ist, entsteht die Frage, inwiefern seine Berücksichtigung zulässig ist. Es wird gezeigt, dass dies jedenfalls mit den Ergebnissen des Experiments nicht im Widerspruch steht. In die GORDON-KLEINSCHER Gleichung (1) (die ja für freie Elektronen mit der DIRAC'schen äquivalent ist), bezogen auf das Ruhssystem, wird das Eigenpotential aus der POISSON'schen Gleichung (zusammen mit der Definition $\rho = -e|\psi|^2$) eingeführt. In einem rationellen Masssystem ($4\pi c = 1, h = 1, \pi m_0 = 1$) gelten die Gleichungen (4). Zu ihrer Lösung wird $\Phi = -|\psi|$ angesetzt, wodurch man auf die Gleichungssysteme (5), (6) geführt wird. Die beiden Gleichungen (5a) und (6a) liefern dieselbe periodische Funktion ψ , die tabellarisch und graphisch wiedergegeben ist. Die Periode der Dichtefunktion hängt nach (8) von der mittleren Elektrizitätsdichte ab. In einem bewegten Bezugssystem ergibt sich eine Welle mit periodisch veränderlicher Amplitude (9), die als eine Wellengruppe von der Intervallbreite $\Delta\lambda$ (10) aufgefasst werden kann. Diese Gruppenstruktur der Welle sollte eine Verbreiterung der Beugungsstreifen bewirken, doch wird dieser Effekt von der Wirkung des Kristalls überdeckt; die Abmessungen der Gruppe (10^{-4} bis 10^{-3} cm) sind viel zu gross, um sich im Diffraktionsbilde auszuwirken, was vielleicht der weitgehenden Idealisierung des Problems zuzuschreiben ist. Es wird ein Vergleich mit den Theorien von INFELD und SZCZENIEWSKI-INFELD angestellt. Die Breite der Streifen hängt von der Stromdichte j und der Elektronengeschwindigkeit v (bzw.

Beschleunigungspotential V) nach (II) ab; die beiden erwähnten Theorien ergeben jedoch eine andere Abhängigkeit. Zwischen diesen Möglichkeiten werden spezielle Experimente zu entscheiden haben.

Institut f. Theoretische Physik der Universität Lwów.

Eingegangen am 5. Juli 1933.

W równaniu falowym Schrödingera dla elektronu, a także w relatywistycznych równaniach falowych, występuje potencjał Φ , przez który rozumie się zawsze potencjał zewnętrzny, pochodzący od obcych ładunków.

Stawiamy pytanie, czy uwzględnienie potencjału własnego elektronu jest dozwolone i jak należy go wprowadzić.

Wiadomo, że jeśli potencjał ten, Φ_0 , wprowadzimy zapomocą równania Poissona

$$\Delta \Phi_0 = -4\pi e, \quad e = -e|\psi|^2,$$

dla elektronu w związku atomowym, np. w atomie wodoru, to prosty rachunek wykaże, iż pociągnie to za sobą zmianę całego zagadnienia, w szczególności zmieni też wartości energii, które przecież są potwierdzone przez dane spektroskopji. Dlatego też w metodzie dla obliczania rozkładu elektryczności w atomie, podanej przez Hartreego, Gaunta i Focka, zastrzega się wyraźnie, że do Φ należy wliczać potencjał jądra i wszystkich elektronów, z wyjątkiem tego, dla którego właśnie szuka się ψ .

Otóż jeśli weźmiemy pod uwagę t. zw. elektrony swobodne (wiązkę promieni katodowych), to takiego wyłączenia przeprowadzić nie potrafimy. Gdy zaś pominiemy wogóle potencjał, a więc zarówno potencjał własny, jak i pochodzący od elektronów sąsiednich, nie będziemy niewątpliwie w zgodzie z rzeczywistością; otrzymana dla $\Phi = 0$ fala płaska nie oddaje wiernie wyników doświadczenia, jak to omówimy niżej.

Heisenberg i Pauli, tworząc podstawy t. zw. elektrodynamiki kwantowej, uwzględniali w równaniu Schrödingera wzgl. Diraca potencjał własny, a następnie kwantowali fale otrzymane. Jednakże wiadomo, że elektrodynamika kwantowa napotkała na cały szereg nieprzewyciężonych trudności.

Tu chcemy rozważyć, jak rzecz się przedstawi po wprowadzeniu pola własnego, ale bez kwantowania, w wypadku swobodnych elektronów i wykażemy, że w przypadku tym wyniki otrzymane nie są sprzeczne z doświadczeniem.

Próby uwzględnienia działania własnego w wiązce katodowej podejmowali poprzednio Infeld¹⁾ oraz Szczeniowski i Infeld²⁾. Infeld wprowadza to działanie zapomocą pola metrycznego w sposób podobny, jak w teorii względności wprowadza się pole grawitacyjne. Wówczas wiązka elektronów jest opisana nie przez falę płaską, lecz przez falę o strukturze grupowej. Podobny wynik otrzymali Szczeniowski i Infeld, rozpatrując wpływ chmury elektronowej (ładunku przestrzennego), tworzącej się w promieniach katodowych, na strukturę fali. Potencjał tej chmury obliczają oni z równania Poissona, z tem, że gęstość ϱ wyznaczają nie, jak to się zwykle czyni, zapomocą wzoru $\varrho = -e \psi \psi^*$, lecz ze związku $\varrho = \frac{j}{v}$ (j gęstość prądu, v prędkość elektronów). Jest to równoznaczne z operowaniem nie samymi wielkościami ϱ , j , v , lecz ich wartościami przeciętnymi, ponieważ tylko dla tych wartości związek $j = \varrho v$ jest spełniony.

W naszych rozważaniach wyjdziemy z relatywistycznego równania fali Gordona-Kleina, które zastąpiono później równaniem Diraca. Dla elektronów swobodnych obydwa te równania są równoważne. W naszym zaś wypadku chodzi o elektrony „niemal swobodne“, albowiem Φ można zgóry uważać za nieznaczące zakłócenie. Korzystając z niezmienniczości równania Gordona-Kleina wobec transformacji Lorentza, możemy zagadnienie traktować w układzie odniesienia, w którym elektrony spoczywają.

Równanie to opiewa dla zagadnienia jednowymiarowego:

$$\left[\left(-\frac{\hbar}{2\pi i c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c} \Phi \right)^2 + \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - m_0^2 c^2 \right] u = 0. \quad (1)$$

W układzie spoczynkowym energia wynosi $m_0 c^2$; położymy zatem:

$$u = e^{\frac{2\pi i}{\hbar} m_0 c^2 t} \psi \quad (2)$$

i otrzymamy:

$$\frac{\hbar^2 c^2}{4\pi^2 e^2} \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{m_0 c^2}{e} \Phi \psi + \Phi^2 \psi = 0.$$

Pod warunkiem, że energia potencjalna jest znikomą małą w porównaniu z energią własną elektronu, $\Phi \ll \frac{m_0 c^2}{e}$, można wyraz trzeci zaniedbać:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{4\pi^2 m_0 e}{\hbar^2} \Phi \psi = 0^3). \quad (3)$$

1) Bull. Ac. Pol. 1931, str. 201 (cytowane niżej jako I.). Phys. ZS. 33, 475, 1932, (cyt. jako II.).

2) Acta Phys. Pol. I, 37, 1932.

3) Jak widać, ψ jest funkcją rzeczywistą.

Do tego dołączamy równanie P o i s s o n a, kładąc w niem $e = -e\psi^2$:

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} - 4\pi e \psi^2 = 0.$$

Położymy $4\pi e = 1$, $\hbar = 1$, $\pi m_0 = 1$, co oznacza wprowadzenie racjonalnego układu jednostek¹⁾, w którym jednostką długości jest

$$1 \delta = \frac{\hbar^2}{16 \pi^3 m_0 c^2} = 4,223 \cdot 10^{-10} \text{ cm.}$$

Otrzymamy wtedy:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \Phi \psi &= 0, \\ \frac{d^2 \Phi}{dx^2} - \psi^2 &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Można przewidzieć, że ψ będzie funkcją perjodyczną; albowiem ma być w całej przestrzeni skończoną i ciągłą wraz z pochodnymi, a żaden punkt przestrzeni nie jest wyróżniony z pośród innych, co wynika z fizykalnych warunków zagadnienia; tym zaś wymaganiom odpowiadać może tylko funkcja perjodyczna.

Obydwa równania (4) dadzą się spełnić równocześnie, gdy położymy $\Phi = -|\psi|^2$ (Φ musi być stałe niedodatnie), czyli:

dla $\psi > 0$:

$$\Phi = -\psi,$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \psi^2 = 0, \quad (5a)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} - \Phi^2 = 0, \quad (5b)$$

dla $\psi < 0$:

$$\Phi = \psi,$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \psi^2 = 0, \quad (6a)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} - \Phi^2 = 0. \quad (6b)$$

Równanie (5a) oraz (6a) przedstawiają tę samą funkcję perjodyczną; jeśli bowiem ψ zmienia znak co pół okresu:

$$\psi \left(x + \frac{M}{2} \right) = -\psi(x),$$

to równanie (6a) napisać można:

$$\frac{d^2 \psi \left(x + \frac{M}{2} \right)}{dx^2} + \psi^2 \left(x + \frac{M}{2} \right) = 0.$$

1) Przyjęto $\hbar = 6,55 \cdot 10^{-27}$ ergsec., $m_0 = 9,00 \cdot 10^{-28}$ gr., $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ j. el. st.

2) Dokładniej $\Phi = -\eta|\psi|$, gdzie η jest współczynnikiem koniecznym ze względu na wymiary i wynosi 1 w przyjętym układzie jednostek, zaś w układzie cgs $\eta = 1,232 \cdot 10^{-13}$.

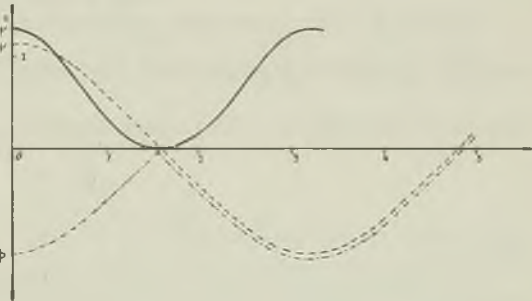
Funkcja Φ spełnia wszędzie to samo równanie (5b); niemniej jest wszędzie skończona, gdyż, jak z założenia $\Phi = -|\psi|$ wynika, pochodna $\frac{d\Phi}{dx}$ doznaje nieciągłych skoków w punktach, gdzie $\Phi = \psi = 0$.

Równanie (5a) rozwiązano numerycznie dla jednej ćwierci okresu,

przyczem rozwiązanie normowano tak, aby $\int_0^{M/4} \psi^2 dx = 1$.

x	ψ	x	ψ	x	ψ	x	ψ
0,00	1,144	0,44	1,022	0,88	0,702	1,32	0,285
0,04	1,143	0,48	1,000	0,92	0,667	1,36	0,245
0,08	1,140	0,52	0,976	0,96	0,631	1,40	0,205
0,12	1,135	0,56	0,951	1,00	0,594	1,44	0,165
0,16	1,128	0,60	0,924	1,04	0,557	1,48	0,125
0,20	0,118	0,64	0,896	1,08	0,519	1,52	0,085
0,24	1,107	0,68	0,866	1,12	0,480	1,56	0,045
0,28	1,094	0,72	0,835	1,16	0,442	1,605	0,000
0,32	1,079	0,76	0,803	1,20	0,403		
0,36	1,062	0,80	0,771	1,24	0,364		
0,40	1,043	0,84	0,737	1,28	0,324		

Wykres podaje przebieg funkcji ψ , ψ^2 i Φ . Gęstość $e\psi^2$ jest rozmieszczona w przestrzeni perjodycznie, „warstwami“; równocześnie z gęstością osiąga maxima i minima energia potencjalna $-e\Phi$. W miejscu, gdzie jest minimum, więc pośrodku między dwiema warstwami naboju, $\frac{d\Phi}{dx}$ jest nieciągłe, pole elektryczne odwraca się nagle od jednej warstwy do drugiej. Należałoby tu raczej oczekiwać ciągłej zmiany kierunku pola, dopuszczenie zaś skoku nieciągłego jest pewnego rodzaju idealizacją problemu, wobec czego podane tu rozwiązanie nie może uchodzić za ściśle odzwierciedlenie stosunków panujących w polu; wystarczy jednak dla zorientowania się w tych stosunkach.¹⁾



¹⁾ Zresztą, idealizacją, niezawsze z punktu widzenia fizykalnego dopuszczalną, jest pominięcie warunków brzegowych.

W podanem rozwiązaniu okres funkcji gęstościowej wynosi

$$N_0 = \frac{M}{2} = 2.1,605 \delta;$$

odpowiada ono gęstości średniej

$$\bar{\rho}_0 = \frac{\int_{-N_0/2}^{N_0/2} e^{\psi^2} dx}{N_0} = \frac{2e}{N_0} \frac{1}{\delta^3} = 3,95 \cdot 10^{18} \text{ j. el. st. cm}^{-3}.$$

Aby otrzymać rozwiązanie dla innych średnich gęstości, zauważymy, że równanie różniczkowe dla $\psi(x)$ spełnia też funkcja:

$$\psi_a(x) = a^2 \psi(ax);$$

stała a pozostaje w związku z $\bar{\rho}$; mianowicie:

$$\bar{\rho} = \frac{\int_{-N/2}^{N/2} \psi_a^2 dx}{N} = \frac{2ea^4}{N_0} \frac{1}{\delta^3} = a^4 \bar{\rho}_0, \quad a = \sqrt[4]{\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}},$$

zatem

$$\psi_a = \sqrt[4]{\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}} \psi \left(\sqrt[4]{\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}} x \right).$$

Okres N jest odwrotnie proporcjonalny do czwartego pierwiastka średniej gęstości; współczynnik wynosi $N_0 \sqrt[4]{\bar{\rho}_0} = 6,04 \cdot 10^{-5} \text{ j. cgs}$, więc

$$N = \frac{6,04 \cdot 10^{-5}}{\sqrt[4]{\bar{\rho}}} \quad (8)$$

($\bar{\rho}$ w jedn. elektrostatycznych, N w cm).

W użytym przez nas układzie spoczynkowym odniesienia otrzymaliśmy w ten sposób w całej przestrzeni pulsowanie o amplitudzie perjo-dycznie zmiennej¹⁾,

$$= \psi_a(x) \sin 2\pi \frac{m_0 c^2}{h} t;$$

¹⁾ Rozważania następane są wzorowane na pracy Infelda, loc. cit. I., str. 223 sq.

gdy teraz przejdziemy do układu, względem którego elektrony poruszają się z prędkością v , otrzymamy fale o zmiennej amplitudzie:

$$u = \psi_a(x') \sin 2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right), \quad (9)$$

gdzie:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad v = \frac{m_0 c^2}{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \lambda = \frac{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m_0 v}.$$

Taka fala może być uważaną za wynik superpozycji fal płaskich, monochromatycznych, o różnych, ale bliskich sobie długościach λ , czyli za grupę fal. Istotnie, rozwińmy parzystą periodyczną funkcję ψ wedle Fouriera, poprzestając na pierwszym wyrazie:

$$u = b_1 \cos \frac{\pi(x - vt)}{N'} \sin 2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right), \quad N' = N \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

a z drugiej strony złożmy dwie fale monochromatyczne o bliskich częstościach ν' , ν'' i długościach λ' , λ'' :

$$\frac{b_1}{2} \sin 2\pi \left(\nu' t - \frac{x}{\lambda'} \right) + \frac{b_1}{2} \sin 2\pi \left(\nu'' t - \frac{x}{\lambda''} \right) = b_1 \cos 2\pi \left(\frac{\nu' - \nu''}{2} t - \frac{x}{2} \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) \right) \sin 2\pi \left(\frac{\nu' + \nu''}{2} t - \frac{x}{2} \left(\frac{1}{\lambda'} + \frac{1}{\lambda''} \right) \right);$$

obydwa te wyrażenia są identyczne, o ile:

$$\nu' - \nu'' = \frac{v}{N'}, \quad \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} = \frac{1}{N'}, \quad \frac{\nu' + \nu''}{2} = \nu, \quad \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\lambda'} + \frac{1}{\lambda''} \right) = \frac{1}{\lambda}.$$

Fala (9) jest zatem równoważną sumie dwu fal płaskich o różnicy długości fali $\Delta\lambda$:

$$\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{1}{N'}.$$

Biorąc pod uwagę daleko posuniętą idealizację problemu należy jednak raczej przyjąć, że przedstawia ona grupę fal, których długości wypełniają w sposób ciągły przedział $\Delta\lambda$. Uwzględnienie dalszych wyrazów szeregu Fouriera dałoby szerszy przedział $\Delta\lambda$, lecz możemy je zaniedbać, jeśli chodzi o oszacowanie rzędu wielkości $\Delta\lambda$. Dla tego celu możemy też zadowolić się przybliżeniem $N = N'$, tak iż

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{1}{N}. \quad (10)$$

Ta struktura fali elektronowej może się, oczywiście, zaznaczyć tylko przy dużych gęstościach \bar{e} ; w granicznym wypadku $\bar{e} \rightarrow 0$, mamy $N \rightarrow \infty$, $\Delta\lambda \rightarrow 0$; otrzymujemy tedy znowu falę płaską de Broglie'a.

Wszystkie trzy przytoczone metody uwzględniania pola własnego w wiązce elektronowej, choć bardzo między sobą różne, wskazują zgodnie na grupową strukturę fali elektronowej.

Struktura ta winna ujawnić się w doświadczeniu przez rozszerzenie prążków, otrzymywanych przy ugięciu promieni elektronowych na kryształ;

miarą szerokości prążków jest stosunek $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. Lecz na efekt ten nakłada

się zjawisko inne: sam kryształ powoduje rozmycie prążków, gdyż łamie padającą nań falę na grupy. Teoria Bethego¹⁾ pozwala przewidzieć wielkość tego rozszerzenia. Jest ona charakterystyczna dla użytego kryształu

i w pierwszym przybliżeniu proporcjonalna do λ^2 ; dla kryształu niklu np. (przy potencjale przyspieszającym elektrony 160 woltów) wynosi 0,01. Natomiast rozszerzenie, spowodowane wyprowadzoną wyżej strukturą fali, jest znacznie mniejsze. Tak np. w doświadczeniu Germera i Davisona było

$\bar{j} = 10^{-6} \frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \cong 10^3 \frac{\text{j. el. st.}}{\text{cm}^2}$, $v \cong 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, $\lambda \cong 10^{-9} \text{ cm}$

skąd na podstawie (8) obliczamy $N \cong 10^{-4}$ do 10^{-3} cm, a na podstawie (10) $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong 10^{-5}$; efekt przewidziany przez naszą teorię zostaje więc pokryty

przez działanie kryształu. To samo odnosi się do teorii Szczeniowskiego-Infelda, która w rozważanym przypadku daje $N \cong 10^{-5} \text{ cm}$,

$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong 10^{-4}$. Pamiętać jednak należy, że chodzi tu o niewystarczające próby

rozwiązania problemu, obarczone założeniami upraszczającymi. Praca Infelda nie daje liczbowej wartości na N , gdyż do odnośnego wyrażenia wchodzi pewna nie określona bliżej stała; niemniej z zebranego tam materiału doświadczalnego zdaje się wynikać, że (po odliczeniu wpływu kryształu) szerokość grupy jest we wszystkich doświadczeniach rzędu 10^{-7} cm .

Szerokość grupy, a z nią rozmycie prążków, zależy od \bar{e} , a więc od \bar{j} i v . Lecz zależność ta jest inną w każdej z omawianych teoryj. U nas wypada:

$$(11) \quad N \cong \frac{I}{\sqrt[4]{\bar{e}}} = \frac{v^{1/4}}{\bar{j}^{1/4}} \text{ skąd } \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong \frac{\bar{j}^{-1/4}}{V^{3/8}} \quad (V \text{ potencjał przyspieszający})$$

u Infelda zaś

$$N \cong \frac{I}{\sqrt{\bar{e}}} = \frac{v^{1/2}}{\bar{j}^{1/2}}, \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong \frac{\bar{j}^{1/2}}{V^{3/4}}$$

¹⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. 87, 55, 1928.

natomiast Szczeniowski i Infeld podają

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\bar{j}}{V^{3/2}}.$$

Rozstrzygnięcie pomiędzy temi możliwościami należy do doświadczenia. Jednakże dotychczas nie wykonano specjalnych eksperymentów dla zbadania omawianej zależności; w Instytucie Fizyki Doświadczalnej U. J. K. są obecnie czynione przygotowania do wykonania odpowiednich pomiarów.

Jest miłym obowiązkiem dla mnie, serdecznie podziękować PP. Prof. S. Lorii, Prof. S. Szczeniowskiemu oraz Doc. L. Infeldowi za cenne dyskusje, zmierzające do wyjaśnienia omówionych tu kwestyj.

Instytut Fizyki Teoretycznej U. J. K., Lwów.

Rękopis otrzymany dn. 5 lipca 1933.

K. Gostkowski.

Ein Versuch der Bestimmung vom Grenz-Äquivalentleitvermögen aus dem Strömungsstrome.

Próba wyznaczenia granicznego przewodnictwa równoważnikowego z prądu przepływu.

Streszczenie.

1. Przy użyciu związku $\frac{\lambda'_{\infty}}{\lambda''_{\infty}} = K \frac{V''}{V'}$ można znaleźć graniczne przewodnictwo równoważnikowe silnych elektrolitów, n. p. *HCl*, *NaOH*.
2. Otrzymano dla *HCl* tą drogą wartość 444, która zgadza się dość dobrze z wartością, otrzymaną ostatnio przez *Mac Innesa*.
3. Do wyznaczenia wartości V' i V'' użyto aparatury zestawionej przez *T. Malarskiego*.

Rękopis otrzymany dn. 4 maja 1933.

§ 1. Einleitung.

Bei der Untersuchung des Einflusses einiger Elektrolyte auf das elektrokinetische Potential¹⁾ ist es mir gelungen, eine sehr einfache Gesetzmässigkeit zwischen dem elektrokinetischen Potential und dem Äquivalent-

leitvermögen zu finden: $\frac{\lambda'_{\infty}}{\lambda''_{\infty}} = K \frac{V''}{V'}$. (I) ²⁾

¹⁾ *Malarski-Gostkowski*, *Acta Physica Polonica*, I, 465, 1932 und *K. Gostkowski*, ebenda, S. 483.

²⁾ V' -Wert ist gemäss der Gleichung 3 (ebenda, S. 467) dem elektrokinetischen Potential proportional; deshalb kann man in der Gleichung (I) $\frac{V''}{V'}$ statt $\frac{\xi''}{\xi'}$ schreiben.

Die Tabelle Nr. I (in der erwähnten Abhandlung, S. 485) zeigt, dass diese Gleichung den Zusammenhang für einige Elektrolytenpaare gut wiedergibt, denn die Konstante K beträgt ungefähr 1. Größere Abweichungen treten bei HCl und $NaOH$ hervor, was mich zum folgenden Schluss geführt hat: Die V' und V'' -Werte sind für alle Elektrolyte mit fast derselben Genauigkeit gefunden worden; die Abweichung des K -Wertes von 1 bei HCl und $NaOH$ rührt wahrscheinlich von der wenig genauen Bestimmung des Grenz-Äquivalentleitvermögens dieser Elektrolyte her(?).

§ 2. Um mich zu überzeugen, ob diese Vermutung richtig ist, habe ich versucht, diese Gleichung zur Berechnung des G.-Äquivalentleitvermögens λ_∞ für HCl anzuwenden, indem ich KCl als den zweiten Elektrolyt gewählt habe, weil derselbe zu den am besten erforschten Elektrolyten gehört.

Die Rechnung ist in folgender Weise durchgeführt worden: In die Gleichung (1) setze ich als V' den V -Wert¹⁾ für KCl , als V'' den V -Wert für HCl ein. λ'_∞ ist das G.-Äquivalentleitvermögen für KCl (aus B ö r n s t e i n - L a n d o l t Tabellenwerk). λ''_∞ , G.-Äquivalentleitvermögen für HCl , wird dann aus diesen Angaben berechnet.

$$V' = 3 \cdot 14 \text{ Volt}$$

$$V'' = 0 \cdot 92 \quad ,,$$

$$\lambda'_\infty(KCl) = 130 \cdot 1; \quad \frac{130 \cdot 1}{\lambda''_\infty} = \frac{0 \cdot 92}{3 \cdot 14},$$

$$\lambda''_\infty = 444.$$

Zur Kontrolle gebe ich noch die Berechnung von λ_∞ für HCl bei Anwendung eines anderen Elektrolyts an; als denselben habe ich $Pb(NO_3)_2$ gewählt, weil der K -Wert für $\frac{Pb(NO_3)_2}{KCl}$ 1 beträgt.²⁾

$$V' = 3 \cdot 40 \text{ Volt}$$

$$V'' = 0 \cdot 92 \quad ,,$$

$$\lambda'_\infty Pb(NO_3)_2 = 120 \cdot 7; \quad \frac{120 \cdot 7}{\lambda''_\infty} = \frac{0 \cdot 92}{3 \cdot 40},$$

$$\lambda''_\infty = 446.$$

Versuchen wir jetzt λ_∞ für HCl unter Anwendung des V -Wertes und λ_∞ von $NaOH$ zu berechnen.

1) Alle V -Werte, mit der Ausnahme von HCl , sind der Tabelle I, S. 485 entnommen.

2) K. G o s t k o w s k i, ebenda, Tabelle Nr. I, S. 485.

$$\begin{aligned}
 V' &= 1.84 \text{ Volt} \\
 V'' &= 0.92 \text{ ,,} \\
 \lambda'_x(\text{NaOH}) &= 204.5, \quad \frac{204.5}{\lambda''_x} = \frac{0.92}{1.84}, \\
 \lambda''_x &= 409.
 \end{aligned}$$

Bei Anwendung von λ_x *NaOH* haben wir einen andern Wert für λ_x *HCl*, als bei Anwendung von λ_x *KCl* oder *Pb (NO₃)₂* erhalten.

Der Wert 204.5 für λ_x *NaOH* scheint mir aber zu klein zu sein, weil man als Summe der beiden Beweglichkeiten von *Na* und *OH* etwa 218 erhält.¹⁾

Deshalb habe ich versucht, λ_x *NaOH* nach obenangeführter Weise zu berechnen.

$$\begin{aligned}
 V' &= 3.14 \text{ Volt} \\
 V'' &= 1.84 \text{ ,,} \\
 \lambda'_x(\text{KCl}) &= 130.1, \quad \frac{130.1}{\lambda''_x} = \frac{1.84}{3.14}, \\
 \lambda''_x &= 222. \\
 V' &= 3.40 \\
 V'' &= 1.84 \\
 \lambda'_x(\text{Pb(NO}_3)_2) &= 120.7, \quad \frac{120.7}{\lambda''_x} = \frac{1.84}{3.40}, \\
 \lambda''_x &= 222.
 \end{aligned}$$

Dieser errechnete Wert 222 liegt näher 218, als 204.5. Mit diesem Wert führe ich die Rechnung von λ_x *HCl* durch:

$$\begin{aligned}
 V' &= 1.84 \text{ Volt} \\
 V'' &= 0.92 \text{ ,,} \\
 \lambda'_x &= 222, \quad \frac{222}{\lambda''_x} = \frac{0.92}{1.84}, \\
 \lambda''_x &= 444.
 \end{aligned}$$

Der auf diese Weise berechnete Wert von λ_x *HCl* stimmt ganz gut mit 444, 446 und alle diese drei Werte stimmen genügend überein mit dem von *Mac Innes* gefundenen Wert 426²⁾. Der Unterschied von ca 5% zwischen dem von *Mac Innes* und dem von mir gefundenen Werte stammt wahrscheinlich von Versuchsfehlern bei Bestimmung des *V*-wertes für *HCl*; während der Ablesung des Elektrometersausschlages war derselbe nicht konstant, sondern zeigte eine Schwankung ca 5—6 Teilstrichen.

¹⁾ *Börnstein-Landolt*, Tab., S. 763.

²⁾ *Handbuch der Experimentalphysik*, B. *XII*, I. Teil, *Elektrochemie*, 1932, S. 377, Tabelle 12, und Fussnoten.

§ 3. Die Gleichung (1) kann noch auf folgende Weise geschrieben werden:

$$\lambda'_{\infty} V' = \lambda''_{\infty} V''$$

wenn $K = 1$.

Daraus folgt, dass das Produkt aus dem V -Wert und G.-Äquivalentleitvermögen konstant ist:

$$\lambda_{\infty} V = \text{Const.} \quad (2)$$

Diese Konstante beträgt für den in voriger Arbeit angewandten Apparat 408. Dieser Wert ist von den Versuchsbedingungen, insbesondere der Beschaffenheit der Kapillare, ihrer Länge, Durchmesser und der angewandten Druckhöhe abhängig. Folglich soll diese Konstante für jede Apparatur besonders bestimmt werden.

§ 4. Zusammenfassung:

Es scheint mir, dass die hier dargelegte Methode einfacher ist, als die bisher zur Bestimmung des G.-Äquivalentleitvermögens angewandten Verfahren. Es genügt, bei Anwendung der von T. Malarski benutzten Apparatur, den V -Wert eines Grund-Elektrolyts für eine Konzentration von $3,54 \cdot 10^{-9}$ Gramm-Äquivalent/cm³ und nur den V -Wert bei derselben Konzentration für diesen Elektrolyt zu finden, dessen Gr.-Äquivalentleitvermögen eben bestimmt werden soll, um das letztere zu erhalten. Aus der Gleichung (1) nach Einsetzen dieser beiden V -Werte und λ_{∞} des Grund-Elektrolyts (z. B. *KCl*) ist das unbekannte λ_{∞} leicht zu berechnen.

Noch schneller und leichter geht die Rechnung bei Anwendung der Gleichung (2) vor sich. Wenn wir die Konstante schon kennen, genügt die Bestimmung des V -Wertes nur für diesen Elektrolyt, dessen Gr.-Äquivalentleitvermögen gesucht wird, um λ_{∞} zu berechnen.

Herrn Prof. Dr. T. Malarski spreche ich meinen besten Dank für die Anweisung des Themas aus; die Bearbeitung desselben bildet das Thema meiner vorigen und dieser Abhandlung.

III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 4. Mai 1933.

Felix Joachim Wiśniewski.

Remarques sur les niveaux doubles et triples.

O poziomach energetycznych podwójnych i potrójnych.

Streszczenie.

W poniższym artykule zrobiono próbę zastosowania mechaniki uogólnionej, podanej przez autora, do teorii dubletów i tripletów.

Rękopis otrzymany dn. 12 czerwca 1933.

I. Dans un article inséré dans le Journal de Physique¹⁾ on a montré qu'à deux différentes solutions de l'équation de condition

$$\Delta^2 V = 0$$

correspondent différentes expressions du défaut quantique d ; précisément, à la solution:

$$(A) \quad V = a \log r + a \log \sin \vartheta + \gamma \cdot \varphi$$

correspond le défaut quantique:

$$d = -\omega k + \sqrt{n_3^2 + \omega^2 + \lambda n_3} - n_3$$

et à la solution:

$$(B) \quad V = \frac{\alpha}{r} + \beta \log \tan \frac{\vartheta}{2} + \gamma \cdot \varphi$$

correspond le défaut quantique:

$$d = d_0 + I \cdot Z^2 \cdot \left\{ \frac{3}{[n_2 + n_3 + d_0]^5} - \frac{I}{[n_2 + n_3 + d_0]^3 [n_1 + n_2 + n_3 + d_0]} \right\}$$

où

$$d_0 = -\omega k + \sqrt{n_3^2 + \omega^2 + 2 n_2} - n_3,$$

et où I est une constante proportionnelle à α .

¹⁾ Journal de Physique IV, 90—104, 1933.

Comme la solution V dépend du corps d'atome autour duquel tourne un électron, on doit faire correspondre à chaque solution V différents états du corps d'atome. On doit donc admettre que chaque corps d'atome se trouve, ou dans l'état correspondant à la solution (A), ou bien dans l'état correspondant à la solution (B).

Il peut se faire qu'un même corps d'atome peut se trouver dans l'un ou dans l'autre des deux états. Dans ce dernier cas, l'électron tournant autour de ce corps d'atome peut avoir deux différentes séries de niveaux d'énergie.

Ces deux séries de niveaux ne peuvent être combinées entre elle, car ceci nécessiterait un changement simultané des propriétés du corps d'atome.

Comme on verra plus loin, on est d'accord avec l'expérience en admettant que la solution (A) est la base des niveaux simples, et la solution (B) la base des niveaux triples. La constante α possède alors trois valeurs différentes correspondant à chaque niveau.

La différence des solutions V qui correspondent aux différentes séries de niveaux nous fait comprendre la nonexistence des combinaisons entre les termes des séries simples et triples. Dans le cas des niveaux d'énergie doubles caractérisé par l'absence des niveaux simples, on admettra que les corps d'atomes correspondants ont pour unique solution la solution (B) avec deux valeurs différentes de la constante α .

II. Doublets de B_{III} , C_{IV} , N_V , O_{VI} .

D'après ce qu'à été dit, la solution de l'équation de condition qui est la base de la théorie des doublets, est la solution:

$$V = \frac{\alpha}{r} + \beta \log \operatorname{tang} \frac{\vartheta}{2} + \gamma \cdot \varphi,$$

où la constante α a deux valeurs différentes.

On obtient une concordance avec l'expérience, si l'on pose pour la constante I l'expression suivante:

$$I = 3,57 \cdot 10^{-8} l(l+1) \left[1 - \frac{I}{n_1 + n_2 + n_3 - I} \right] \quad (C)$$

où $l=0$, correspond à une composante du doublet, et $l=1$, à l'autre composante du même doublet.

En désignant par d_0 , le défaut quantique de la composante $l=0$, et par d , le défaut quantique de la composante $l=1$, on trouve pour la différence $\Delta d = d_1 - d_0$ l'expression:

$$\Delta d = I \cdot (Z-S)^2 \left\{ \frac{3}{[n_2 + n_3 + d_0]^2} - \frac{I}{[n_2 + n_3 + d_0]^2 [n_1 + n_2 + n_3 + d_0]^2} \right\}. \quad (D)$$

En désignant par Δv la différence de fréquence des deux composantes du doublet, on a

$$\Delta v = \frac{2N(Z-S)^2}{[n_1 + n_2 + n_3 + d_0]^3} \cdot \Delta d. \quad (E)$$

Dans la suite on va vérifier les expressions (C), (D), (E) pour les doublets des termes $2p$ et $3p$ de B_{III} , C_{IV} , N_V , O_{VI} , pour lesquels on a $S = 2$.

Dans le tableau suivant sont rassemblées les valeurs de Δd et Δv , calculées par l'intermédiaire des formules (C), (D), (E) et les mêmes grandeurs déterminées par l'observation.

$2p$				
Élément	$n_{1,2}$	$n_{3,4}$	Δd (calculé)	Δd (observé) ¹⁾
B_{III}	1,95811	1,95824	0,0001336	0,00013
C_{IV}	1,96277	1,96301	0,0002336	0,00024
N_V	1,96681	1,96722	0,000365	0,00036
O_{VI}	1,97008	1,97060	0,000520	0,00052

Δv_{2p}				
	B_{III}	C_{IV}	N_V	O_{VI}
Δv_{2p} (calculé)	34,5	108,0	261,4	533,8
Δv_{2p} (observé) ¹⁾	34,1	107,8	259,0	528,0

$3p$		
$n_2 = 2, n_3 = 0, n_1 = 1.$		
	B_{III}	C_{IV}
Δd (calculé)	$12,66 \cdot 10^{-5}$	$22,4 \cdot 10^{-5}$
Δd (observé) ¹⁾	$12,00 \cdot 10^{-5}$	$23,0 \cdot 10^{-5}$
Δv_{3p} (calculé)	9,3	29,8
Δv_{3p} (observé) ¹⁾	10,2	37,5

$4p$
$n_2 = 2, n_3 = 0, n_1 = 2$
C_{IV}
$22,1 \cdot 10^{-5}$
$37 \cdot 10^{-5}$
12,2
13,1

On voit que les valeurs de Δv et Δd calculées d'après (C), (D), (E) s'accordent bien avec les valeurs observées.

¹⁾ Bengt Edlén et John Stemmann, ZS. f. Phys. 66, 328, 1930.
Bengt Edlén et Algot Ericson, ZS. f. Phys. 64, 64, 1930.

III. Nous allons passer maintenant à l'application des formules (D) et (E) aux triplets de Be_{II} et C_{III} .

Pour être d'accord avec l'expérience, on doit poser pour les trois niveaux:

$$I_1 = 0; \quad I_2 = 11,5 \cdot 10^{-5} \left(I + \frac{I}{\sum n_i - I} \right); \quad I_3 = 16,1 \cdot 10^{-5} \left(I + \frac{I}{\sum n_i - I} \right).$$

En posant $S = 3$, on a pour les défauts quantiques des trois niveaux les expressions:

$$\Delta d_{np}^1 = 0,$$

$$\Delta d_{np}^2 = 11,5 \cdot 10^{-5} \cdot \left(I + \frac{I}{\sum n_i - I} \right) \times \left\{ \frac{3}{[n_2 + n_3 + d_0]^3} - \frac{I}{[n_2 + n_3 + d_0]^3 [\sum n_i + d_0]^2} \right\} (Z - 3)^2 \quad (D_1)$$

$$\Delta d_{np}^3 = 16,1 \cdot 10^{-5} \cdot \left(I + \frac{I}{\sum n_i - I} \right) \times \left\{ \frac{3}{[n_2 + n_3 + d_0]^5} - \frac{I}{[n_2 + n_3 + d_0]^3 [\sum n_i + d_0]^2} \right\} (Z - 3)^2 \quad (D_2)$$

Dans les tableaux ci-dessous sont rassemblées les valeurs de Δd_{np}^2 , Δd_{np}^3 , Δv_{np}^{12} , Δv_{np}^{13} calculées pour B_{II} et C_{III} d'après les formules (E) (D₁) (D₂) et les mêmes valeurs observées par Bengt Edlén.¹⁾

	B_{II}	C_{III}	
	$2p$	$2p$	$3p$
n^*	1,6283	1,7202	1,79
Δd_{np}^2	0,0000805	0,000145	0,000136
Δv_{np}^{12} (calculé)	16,34	55,75	12,15
Δv_{np}^{12} (observé)	16,40	56,70	12,80
Δd_{np}^3	0,0001127	0,0002025	0,000189
Δv_{np}^{13} (calculé)	22,87	78,9	17,04
Δv_{np}^{13} (observé)	22,8	80,4	18,30

Les termes Δv_{np}^{12} et Δv_{np}^{13} observés et calculés sont à peu de chose les mêmes.

¹⁾ Bengt Edlén, ZS. f. Phys. 72, 559, 1931; 73, 476, 1931

IV. On donnera l'expression des défauts quantiques d des niveaux P pour Li_I , Be_{II} , B_{III} , C_{IV} , N_V , O_{VI} .

Pour les défaut quantique d on a l'expression:

$$d = -\omega + \left[\sqrt{4 + \omega^2} - 2 \right], \quad (1)$$

où on doit poser:

$$\omega = \frac{0,28}{Z} \left[I - \log \left(I - \frac{I, I}{Z} \right) \right] \quad (2)$$

Dans le tableau suivant sont réunis les défauts quantiques calculés d'après (1) et (2) ainsi que les défauts quantiques d^1 calculés à partir des valeurs numériques observées des niveaux d'énergie P .¹⁾

Element.	Z	d (calculé)	d (observé)
Li_I	3	-0,048	-0,041
Be_{II}	4	-0,047	-0,046
B_{III}	5	-0,042	-0,042
C_{IV}	6	-0,037	-0,037
N_V	7	-0,033	-0,033
O_{VI}	8	-0,0297	-0,030

Les deux séries de nombres coïncident à très peu de chose.

Manuscrit reçu le 12 juin 1933.

¹⁾ Bengt Edlén et Algot Ericson, ZS. f. Phys. 64, 64, 1930.

A. Piekara.

W sprawie interpretowania anomalij stałej dielektrycznej w emulsjach.¹⁾

(Panu W. S. Urbańskiemu w odpowiedzi).

Über die Interpretation der DK-Anomalien bei Emulsionen.¹⁾

(Herrn W. S. Urbański zur Antwort).

Zusammenfassung.

Es werden die in Arbeiten 1, 2, 5 u. a. gefundenen Anomalien der DK von Emulsionen beschrieben und dabei meine Interpretation derselben erwähnt.

Die Antwort (8) des Herrn Urbański (s. „Zusammenfassung“) auf meine Bemerkungen (6) enthält einen Vorwurf gegen die Herleitung meiner Formel (4, Formel 18), die unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Lage der Kügelchen voneinander (regellose Anordnung) abgeleitet wurde. Diese Unabhängigkeit bestreitet Herr Urbański, wozu, wie er schreibt, „die mikroskopische Beobachtung solcher Emulsionen Anlass gibt“. Herr Urbański hat übersehen, dass meine Untersuchungen sich nicht nur auf feste, sondern auch auf flüssige Emulsionen erstrecken, in welchen von einer nicht regellosen Anordnung der Kügelchen keine Rede sein kann. Die mikroskopischen Beobachtungen des Herrn Urbański dagegen erstrecken sich nur auf *seine* Emulsionen, d. h. auf Vaselinemulsionen von Woodschem Metall (dessen Kügelchen NB. mit einer adsorbierten Kolophoniumschicht eine Tendenz zum Aneinanderhaften aufwiesen). Der Vorwurf des Herrn Urbański ist deshalb belanglos.

-
- ¹⁾ Literatura: 1. A. Piekara, C. R. Soc. Pol. de Phys. 3, 313, 1928.
2. „ ibid. 3, 337, 1928.
3. „ Wszechświat (Nr. 3) 91, 1931.
4. „ Acta Phys. Pol. 1, 135, 1932.
5. „ Koll.-ZS. 59, 12, 1932.
6. „ Acta Phys. Pol. 1, 285, 1932.
7. W. S. Urbański, ibid. 1, 165, 1932.
8. „ ibid. 1, 411, 1932.

Die Herstellungsweise meiner Öl- und Vaselineemulsionen war so verschiedenartig (Schütteln mit und ohne Emulgator im ersten Falle, Reiben mit und ohne Emulgator im zweiten Falle), dass der Versuch des Herrn *Urbánski* die von mir für alle diese Emulsionen beobachtete Abhängigkeit der *DK* von dem Dispersionsgrade auf die „angewandte Herstellungsmethode jener Emulsionen“ zurückzuführen (?) ganz und gar unbegründet erscheint.

Eingegangen am 1. Juni 1933.

Anomalje, jakie znalazłem (1, 2) w zachowaniu się stałej dielektrycznej emulsyj olejowych i waselinowych są następujące:

a) Stała dielektryczna wszystkich badanych przeze mnie emulsyj zależy od stopnia rozdrobnienia: wzrasta, gdy ziarna maleją; zjawiska tego nie tłumaczyła dotychczas żadna teoria;

b) Dla wszystkich emulsyj waselinowych stała dielektryczna zmierzona okazała się bardzo znacznie większą od teoretycznie obliczonej;

c) To samo dotyczy emulsyj olejowych, z tą jednak różnicą, że tu występuje pewne dodatkowe zmniejszenie stałej dielektrycznej, które w niektórych wypadkach może stałą dielektryczną obniżyć poniżej wartości teoretycznej („efekt dipolowy“).

Poniższe uwagi ograniczę do dwóch pierwszych anomalij, gdyż one właśnie są przedmiotem polemiki pomiędzy p. *W. S. Urbánskím* a mną.

Ażeby sprawdzić, czy anomalje te nie są wywołane wzajemnymi wpływami elektrostatycznymi kulek na siebie, wykonałem długi szereg doświadczeń na pewnych elektrycznych „modelach“ emulsyj. Polegały one na ilościowym zbadaniu zmian polaryzacji elektrycznej kulek dielektrycznych i przewodzących, gdy te, znajdując się w polu elektrycznym, oddziałują indukcyjnie na siebie. Wyniki otrzymane (p. 3, 4 i 5) pozwalają stwierdzić z całą pewnością, że oddziaływania te nie mogą spowodować zmiany stałej dielektrycznej, któraby była zależna od stopnia rozdrobnienia układu. Owszem, zmiana pewna jest, ale od wielkości kulek (przy stałym stężeniu) zupełnie niezależna. Zmianę tę obliczyłem teoretycznie (4, 5), otrzymując pewne uogólnienie wzoru *Clausiusa-Mossotiego*. Teoretyczna nadwyżka stałej dielektrycznej okazała się jednak niewspółmiernie małą wobec rzeczywistej. Dla obu powyższych względów zrobiłem pewną próbę wytłumaczenia anomalij a) i b), zwracając uwagę na warstewki graniczne między kulkami emulsji a ośrodkiem, jako na źródło zwiększenia stałej dielektrycznej („efekt warstw granicznych“). Uzasadnienie znajduje się w poprzednich publikacjach (4, 5).

Mniej więcej w tym czasie p. U r b a ń s k i opublikował swoją pracę (7), w której podaje wyniki sześciu pomiarów stałej dielektrycznej emulsyj stopu W o o d a w waselinie. Pomiary te w silniejszym jeszcze stopniu potwierdzają anomalję b). Usiłowań w kierunku potwierdzenia anomalji a) p. U r b a ń s k i nie robił, gdyż, jak pisze na str. 170, uważał to za bezcelowe, co ma wyjaśniać „teoria odstępstw od prawa C.-M., podana w dalszym ciągu“. Otóż teoria ta, jeśli chodzi o emulsje, ilościowo nic nie wyjaśnia. Nawet kierunku odstępstw od wzoru C l a u s i u s a - M o s s o t t i e g o nie może ściśle podać. Wprawdzie daje odpowiedzi ilościowe w kilku szczególnych wypadkach, ale wypadki te przecież (kulki ułożone w szereg, 8 kulek — w oktety i t. p.) nie mogą uprawniać do wyciągania wniosków dla emulsyj. To też zgodzić się mogą tylko na jeden wniosek, jaki na podstawie swoich obliczeń wypowiada p. U r b a ń s k i na str. 175: „Geometryczne ugrupowanie cząstek może zarówno zwiększyć, jak i zmniejszyć wartość stałej dielektrycznej w porównaniu ze wzorem C.-M.“. Dalsze wnioski, skierowane przeciwko moim wyżej wymienionym pracom, absolutnie z obliczeń p. U r b a ń s k i e g o nie wynikają i wynikać nie mogą. Np. zdanie (str. 175): „Powiększenie stałej dielektrycznej dla zawiesin metalu w waselinie, mierzonych przez A. P i e k a r e i przeze mnie, objaśnia się *niewątpliwie* (podkr. moje, A. P.) przyczynami geometrycznymi“. P. U r b a ń s k i, przed wypowiedzeniem tak kategorycznego sądu, zaniedbał porównanie rzędu wielkości omawianych efektów. Twierdzenia jego nie aprobowałbym nawet po zmianie wyrazu „niewątpliwie“ na „prawdopodobnie“, gdyż anomalja a) nadalby pozostała (może nawet niewątpliwie) bez wytłumaczenia.

Na to ostatnie p. U r b a ń s k i wyraża do pewnego stopnia zgodę w swojej odpowiedzi (8, str. 411). Jednak ma zastrzeżenie, które określa zgodę, mianowicie, że anomalja a) „może wynikać z faktu stosowania jednostajnej (?) metody sporządzania zawiesin i używania tych samych podstawowych zawiesin, które następnie rozcieńczano“(?) (pyt. mój, A. P.). Jest to oczywiście pomyłka. P. U r b a ń s k i ma na myśli tylko kilka emulsyj w waselinie, sporządzonych przez rozcieńczanie, a pomija zupełnie większość emulsyj innych, np. olejowych, które sporządzałem zupełnie inaczej, a dla których przedewszystkiem anomalję a) otrzymałem. Są to: emulsje wody w olejach transformatorowym i parafinowym, oraz emulsje mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym. Gdzież tu może być mowa o „jednostajnej“ metodzie sporządzania? Emulsje olejowe sporządzane były przez wstrząsanie z domieszką emulgatora, lub bez tej domieszki, a emulsje waselinowe otrzymywane były przez rozcieranie, również albo z użyciem emulgatora, albo bez emulgatora. Nie potrzebuję chyba dodawać, że fakt stosowania przeze mnie tylu różnorodnych emulsyj nie powinien być przez p. U r b a ń s k i e g o w ten sposób objaśniony.

Inne nieporozumienie, zresztą na tem samym tle, znajduje się na str. 412. O moich obliczeniach pisze p. U r b a ń s k i, że „zakładają pewne geometryczne warunki wzajemnej niezależności położenia ziaren, a ta właśnie niezależność jest przeze mnie zakwestjonowana“. Oto dosłownie moje założenia, na które się p. U r b a ń s k i powołuje: „wszystkie położenia kulek są jednakowo możliwe“ i „wszystkie kierunki osi zespołów są jednakowo prawdopodobne“. Krótko mówiąc, idealny nieporządek wśród kulek. Nie widzę zupełnie powodów, dla których świeża emulsja (np. mieszaniny alkoholu i wody w oleju, w której prawie zupełnie niema opadania kropel) miałyby mieć fazę rozproszoną w pewien sposób *uporządkowaną*, ugrupowaną. Rzecz wyjaśnia następane zdanie: „Oglądanie w powiększeniu zawiesin daje do tego *dostateczną* podstawę“ (podkr. moje, A. P.). P. U r b a ń s k i ma chyba na myśli swoje zawiesiny stopu W o o d a w waselinie, w których ziarenka (z adsorbcyjną warstewką kałafonji) łatwo się zlepiały. Wnioski te przenosi na wszystkie moje emulsje a więc nietylko na emulsje rtęci w waselinie (zresztą innej), ale i na emulsje ciekłe. Podstawa wnioskowania istotnie *niedostateczna*.

P. U r b a ń s k i, obstając przy czynnikach geometrycznych, nie znajduje wytłumaczenia anomalji a). To też na końcu swojej odpowiedzi dodaje: „niema dowodu, że nie działają tu również czynniki geometryczne przy sporządzaniu zawiesin i ich dalszem traktowaniu“. Wspomniana już emulsja w oleju stanowi niezły przykład: sporządzenie tej emulsji, polegające na wstrząsaniu, oraz „dalsze traktowanie“, polegające tutaj tylko na przelaniu emulsji do kondensatora, nie dostarczają chyba żadnych czynników geometrycznych, potrzebnych p. U r b a ń s k i e m u do wytłumaczenia anomalji a). Zresztą p. U r b a ń s k i nie podaje na czem to wytłumaczenie miałyby polegać. Według mnie działanie tych czynników byłoby właśnie przeciwne: im większe kulki, tem więcej możliwości, że kulka wraz ze swojemi obrazami elektrycznymi w płytach kondensatora utworzy szereg zespołów, znacznie zwiększających stałą dielektryczną układu (odnosi się to jednak tylko do wypadku, gdy kulki nie są bardzo małe wobec odległości płyt kondensatora). Wynika to nietylko z teorii (5, wzór 30), ale również z doświadczenia (tamże, odnośnik ¹⁰) na str. 14).

Ponieważ powyższe uwagi, jak mi się zdaje, dostatecznie wyczerpują sprawę zarzutów p. U r b a ń s k i e g o, przeto na tem ze swojej strony polemikę zakończam.

S. Mrozowski.

Über die Polarisation der ultravioletten Bandenfluoreszenz des Joddampfes.

O polaryzacji nadfioletowej fluorescencji pary jodu.

Streszczenie.

W związku z poprzednimi badaniami autora¹⁾ nad wpływem depolaryzacyjnym domieszki helu na stopień polaryzacji fluorescencji pary jodu wzbudzonej prążkiem rtęci 5461 Å, zbadano polaryzację pasm fluorescencji pary jodu w nadfiolecie. Fluorescencję wzbudzano zapomocą światła iskry aluminiowej (prążki 1854 i 1862 Å), istnienie polaryzacji zaś stwierdzano znaną metodą skrzyżowania podwójnego klinu kwarcowego ze szczeliną małego spektrografu. W dalekim nadfiolecie prócz serji rezonansowej, która ze względu na swe położenie nie mogła być poddana obserwacjom, wzbudzone zostają dwie grupy pasm — jedna grupa t. zw. pasm Mc. L e n n a n a, które powstają bez udziału zderzeń naskutek pewnych bliżej nieznanych procesów natury spontanicznej, są to układy pasm (a) i (c) na fig. 1 — wykazują one stosunkowo dość znaczną polaryzację (7%). Druga grupa pasm występuje jedynie, gdy liczba zderzeń jest dostatecznie duża; z pośród tych pasm najlepiej zbadanem jest pasmo 3460 Å, występujące już nawet przy bardzo małych dodatkach gazów obcych (10 mm helu; pasmo (b) na fig. 1). Pasma to jest również spolaryzowane, jakkolwiek nieco słabiej, aniżeli pasma Mc. L e n n a n a; fakt ten wskazuje nato, że zderzenia przeprowadzające cząsteczki jodu ze stanu, do którego te ostatnie zostają wzbudzone przez absorpcję światła iskry, do stanu elektronowego, będącego stanem wyjściowym dla emisji pasma 3460 Å, nie niszczą całkowicie pierwotnego ustawienia kierunkowego osi wirowania cząsteczek. Tak więc nie tylko przy zderzeniach powodujących zmiany stanów oscylacyjnego i rotacyjnego (co zostało wykazane w pracy poprzedniej¹⁾), lecz także powodujących zmiany stanu elektronowego cząsteczki, ustawienie kierun-

¹⁾ S. M r o z o w s k i, Bull. Acad. Pol., Mai, 1933 (w druku).

kowe osi wirowania cząsteczek podlega niezbyt wielkim zakłóceniom. Ponieważ pasmo 3460 Å jest spolaryzowane, błędnie się okazuje przypuszczenie Oldenberga¹⁾, jakoby miało ono powstawać przy rekombinacji jonów J^- i J^+ , należy zaś to pasmo przypisać cząsteczce J_2 , co jest w zgodzie z ostatnio wypowiedzianym przez Skorkę²⁾ poglądem.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 12 lipca 1933.

Vor kurzem hat der Verfasser³⁾ die durch die Stösse mit Heliumatomen hervorgerufene Depolarisation der mittels der 5461 Å-Quecksilberbogenlinie erregten sichtbaren Fluoreszenz des Joddampfes untersucht. Es hat sich ergeben, dass die in benachbarte Rotations- und Oszillationsniveaus überführende Stösse nur relativ kleine Störungen der Richtungseinstellung der Rotationsachsen der erregten Jodmoleküle herbeiführen. Gewisse theoretische Überlegungen über den Mechanismus dieser Störungen wurden angegeben und aus dem Verlauf der experimentell gemessenen Druckabhängigkeit der Depolarisationsstärke interessante Folgerungen gezogen. Es lag an der Hand, die Untersuchungen auf die ultravioletten Fluoreszenzbanden des Joddampfes auszudehnen; über die Ergebnisse der entsprechenden Versuche wird im folgenden berichtet werden.

Das im fernen Ultraviolett erregbare Fluoreszenzspektrum des Joddampfes zerfällt je nach der Struktur und Entstehungsart in drei Teile, die mit einer und derselben in das kurzwellige Absorptionsgebiet des Joddampfes fallenden Wellenlänge gleichzeitig erregt werden⁴⁾. Es wird erstens eine Resonanzserie angeregt, die aber durch Stösse mit fremden Molekülen nicht in ein vollständiges Bandenspektrum übergeführt werden kann. Zweitens wird gleichzeitig eine grosse Menge von verschwommenen Banden, die s. g. Mc. Lennan-Banden, emittiert, die sich im ganzen Spektralbereich von der langwelligen Grenze der Resonanzserie bis ins Sichtbare hin erstrecken. Diese Banden wurden in Absorption nicht beobachtet, so dass ihr Endzustand vom Normalzustand des Jodmoleküls zweifellos verschieden ist; auch ihr Anfangszustand ist vom Anfangszustand der Resonanzserien verschieden, was aus der Grösse der Bandenabstände gefolgert

¹⁾ O. Oldenberg, ZS. f. Phys. 25, 136, 1924.

²⁾ E. Skorko, Nature 131, 366, 1933.

³⁾ S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. Mai, 1933 (im Erscheinen).

⁴⁾ Was die Struktur der ultravioletten Fluoreszenzbanden des Joddampfes betrifft, vgl. z. B. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin 1928, S. 57—58 und S. 122.

werden kann. Die Struktur der *Mc. Lennan*-Banden ist von der anregenden Wellenlänge weitgehend unabhängig, ihr Anfangszustand wird aber durch spontane und nicht durch etwaige Stossprozesse erreicht (vielleicht tragen bei Anwesenheit der Zusatzgase auch die Stöße ein wenig dazu). Wenn es Fremdgaszusätze gibt, so werden die Resonanzserien und die *Mc. Lennan*-Banden geschwächt, dagegen treten neue Banden hervor, die ihre Entstehung den Stößen verdanken. Die bekannteste von diesen Banden ist die Bande bei 3460 \AA , die von Oldenberg¹⁾ als eine bei der Vereinigung der Ionen J^+ und J^- emittierte Bande gedeutet wurde. Kürzlich hat aber Skorko²⁾ gezeigt, dass diese Bande bei sehr hohen Temperaturen in Absorption hervortritt, was mit der Oldenbergschen Deutung nicht in Übereinstimmung zu sein scheint. Da die Deutung der *Mc. Lennan*- und der Stossbanden bisher nicht gefunden wurde, so können Versuche über ihren Polarisationszustand für die ganze Frage von Interesse sein.

Die Fluoreszenz wurde mittels eines Aluminiumfunken angeregt; polarisiertes Licht konnte nicht benutzt werden, weil Glan'sche Prismen die erregenden *Al*-Linien 1854 und 1862 \AA völlig absorbieren. Aus demselben Grund konnte der Polarisationszustand der ultravioletten Resonanzserien nicht untersucht werden. Das Fluoreszenzlicht wurde in üblicher Weise nach Durchgang eines Drehquarzkeiles und einer Glan'schen Prismas mittels einer Quarzlinse auf dem Spalt eines kleinen Quarzspektrographen gesammelt. Es wurde hauptsächlich die Fluoreszenz des Joddampfes bei Zimmertemperatur und bei Zusatz von ca. 10 mm Helium untersucht; der Zusatz von Helium ist deshalb von Wichtigkeit, weil es die Emission der *Mc. Lennan*-Banden sehr wenig schwächt, die Stossbande 3460 \AA dagegen in Erscheinung bringt. Die einige Stunden dauernden Aufnahmen wurden auf Super Press Platten von Gevaert gemacht, indem die letzteren oftmals mittels Ammoniak hypersensibilisiert wurden.

Eine Vergrößerung einer der erhaltenen Aufnahmen ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Der relativ hohe Polarisationsgrad (ca. 7% bei Zusatz von 10 mm *He*, in reinem Joddampf scheint der Polarisationsgrad noch höher zu sein) der beiden Gruppen der *Mc. Lennan*-Banden (*a*) und (*c*) ist leicht zu bemerken. Dass die *Mc. Lennan*-Banden polarisiert erscheinen

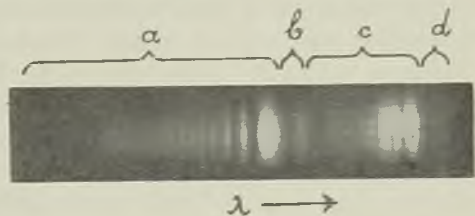


Fig. 1.

¹⁾ O. Oldenberg, ZS. f. Phys. 25, 136, 1924.

²⁾ E. Skorko, Nature 131, 366, 1933.

müssen, war von vornherein zu erwarten, weil der Anfangszustand dieser Banden vom primär angeregten durch einen spontanen Prozess erreicht wird. Die hohe Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses verkürzt die Lebensdauer des Jodmoleküls im primären Zustand so weitgehend, dass die Stossüberführungen der Resonanzserien in das totale Bandensystem nicht beobachtet werden konnten¹⁾. Dieser spontane Prozess kann ein strahlungsloser Übergang sein, wenn er die Folge einer Überschneidung von zwei Potentialkurven darstellt, — dann wird der Rotationszustand des Moleküls d. h. die Richtung der Rotationsachse überhaupt nicht verändert. Wenn der Anfangszustand aber durch spontane Ausstrahlung von langwelligen (ultraroten) Licht erreicht wird, so kann der Rotationsimpuls (oder seine Komponente nach einer bestimmten Achse) nur um eine Quanteneinheit sich verändern, was wiederum bei relativ hohen mittleren Rotationsquantenzahlen nur eine kleine Störung der anfänglichen Richtungseinstellung der Rotationsachse des Moleküls darstellt. In beiden Fällen wird also die Einstellungsrichtung der Jodmoleküle praktisch erhalten und der Polarisationsgrad der Fluoreszenzstrahlung nicht vermindert.

Sehr interessant ist es aber, dass auch die Stossbande 3460 \AA ((*b*) in Fig. 1) einen merklichen, obwohl kleineren, Polarisationsgrad aufweist (dasselbe betrifft auch die (*d*)-Banden). Jedoch wächst der Polarisationsgrad bei Verminderung des Zusatzgasdruckes nicht, deshalb ist auch die Differenz zwischen den Banden (*a*) und (*b*) bei kleinen Drucken auffälliger. Der Anfangszustand der Bande (*b*) wird durch Stoss eines angeregten Jodmoleküls mit einem Heliumatom erzeugt, indem nicht nur der Rotations- und Oszillationszustand des Moleküls verändert wird, sondern auch ein strahlungsloser Elektronenübergang stattfinden muss. Der Verfasser hat an einer andern Stelle²⁾ darauf hingewiesen, dass, wenn beim Stoss ein Elektronenübergang hervorgerufen wird, die Richtungseinstellung der Molekülachse völlig zerstört werden kann, weil ein solcher Übergang wahrscheinlich eine relativ starke Wechselwirkung der zusammenstossenden Systeme erfordert. Dass dies nicht immer stattfinden muss, zeigen die oben besprochenen Ergebnisse, aus denen hervorgeht, dass obwohl ein Elektronenübergang hervorgerufen wird, die Richtungseinstellung der Achsen der Jodmoleküle nicht völlig zerstört wird. Es ist zu beachten, dass es eine andere Erklärungsmöglichkeit gibt, die die Polarisation der

¹⁾ Der Grund dafür kann auch ein anderer sein. Es ist denkbar, dass die das Jodmolekül zu den Anfangszuständen der Mc. Lennan-Banden oder anderen Stossbanden herabführenden Stöße, eine ausgeprägte Wahrscheinlichkeit besitzen (vgl. z. B. P. Pringsheim, l. c.). Wenn dies zutrifft, so gilt über diese Stossüberführungen dasselbe, wie im Fall der 3460 \AA -Bande (s. unten).

²⁾ S. Mrozowski, l. c.

Bande 3460 Å verständlich machen kann. Wenn man die Identität der Anfangszustände dieser und der M c. L e n n a n-Banden annimmt, könnte man die 3460 Å-Bande als einen verbotenen, nur während des Stosses möglichen, Übergang auffassen. Doch ist wegen der Ergebnisse der Untersuchungen von S k o r k o¹⁾ diese Möglichkeit abzulehnen; der letztere hat diese Bande in Absorption beobachtet, die M c. L e n n a n-Banden dagegen nicht. In jedem Fall zeigen die vorliegenden Ergebnisse klar, dass keine Dissoziation des Jodmoleküls als Zwischenprozess bei der Emission der 3460 Å-Bande vorhanden ist, was mit der Ansicht von S k o r k o¹⁾ in bester Übereinstimmung bleibt.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, Herrn Professor C. B i a l o b r z e s k i für das lebenswürdige Interesse herzlichst zu danken.

Institut für theoretische Physik der Universität Warschau.

Eingegangen am 12. Juli 1933.

¹⁾ E. S k o r k o, l. c.

S. Mrozowski.

Protonenspin und Hyperfeinstrukturen in Bandenspektren.

Spin protonu a nadsubtelna budowa widm pasmowych.

Streszczenie.

W jednej z prac poprzednich¹⁾ autor podał kilka różnych możliwych wyjaśnień znalezionej złożonej budowy prążków pasm wodoru rtęci. Jednym z nich było przypuszczenie, że spin jądra wodorowego powodować może rozszczepienie każdego z poziomów energetycznych cząsteczki HgH na dwa poziomy t. zw. nadsubtelne. W celu sprawdzenia jak wielkie być może tego rodzaju rozszczepienie, zbadano za pomocą płytki $LiMgF_2$ na CaF_2 szeregu prążków w pasmie cząsteczki OH położonym około 3064 \AA . Okazało się, że wszystkie zbadane prążki są pojedyncze, szerokość plamek interferencyjnych nie przekraczała przytem $0,012 \text{ \AA}$. Spin jądra wodorowego może więc powodować jedynie rozszczepienie prążków mniejsze od $0,07 \text{ cm}^{-1}$, stąd zaś wynika, że złożona budowa prążków pasm wodoru rtęci z pewnością nie jest uwarunkowana obecnością rozszczepienia typu powyższego.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 12 lipca 1933.

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der Verfasser hingewiesen, dass die Erscheinung der komplexen Struktur der Bandenlinien des Quecksilberhydrids unter anderen auch in der Anwesenheit des Protonenspins eine

¹⁾ S. M r o z o w s k i, ZS. f. Phys. 72, 776, 1931; Acta Phys. Pol. I, 123, 1932; Nature 129, 399, 1932.

Erklärung finden könnte. Wie es H u l t h é n¹⁾ gezeigt hat, sind im allgemeinen zwei Arten der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Bandenlinien zu erwarten, — bei kleinen und bei grossen Rotationsquantenzahlen. Im ersten Fall gibt es eine direkte Kopplung des Kernspins mit dem Elektronensystem, im zweiten dagegen wird der Kernspin mit dem Rotationsdrehimpuls des Moleküls gekoppelt. Die in den *HgH*-Banden untersuchten Linien entsprechen der zweiten Klasse der Bandenlinien; im *HgH*-Spektrum gibt es aber so viele Möglichkeiten für ein Vorhandensein der Hyperfeinstrukturen (normaler Isotopieeffekt, Kernmomente und elektrische Verschiebungseffekte der *Hg*-Isotopen), dass dies einen ganz ungeeigneten Fall für die Untersuchung eines vom Protonenspin stammenden Aufspaltungseffektes darstellt.

In der Absicht, zu prüfen, ob der Protonenspin eine beobachtbare Aufspaltung der Bandenlinien hervorrufen kann, wurde die *OH*-Bande bei 3064 Å mittels einer Apparatur von hoher Auflösungskraft untersucht. Der Fall des *OH*-Moleküls ist deshalb von Wichtigkeit, weil das Molekül leicht ist und das Sauerstoffatom kein Kernmoment besitzt. Die vielfach untersuchten *OH*-Banden wurden von A l m y²⁾ in zweiter Ordnung eines grossen Gitters beobachtet, und die Linien mit einer Genauigkeit von ca. $0,18 \text{ cm}^{-1}$ (nach einer Schätzung des Verfassers) einfach gefunden. Das von A l m y angewandte Gitter war ein Spektralapparat des höchsten Auflösungsvermögens, mit welchem man bisher die *OH*-Banden untersucht hat. Deshalb wurden meine Versuche mittels einer L u m m e r - G e h r c k e s c h e n Platte, die in gekreuzter Stellung mit dem Spalt eines mittelgrossen Quarzspektrographen verwendet wurde, durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine 40 cm lange Entladungsröhre, die mit gekühlten Elektroden versehen war. Der kleinen Dispersion des Quarzspektrographen wegen (16 Å/mm bei 3200 Å) konnten nur einige der Linien der Bande 3064 Å analysiert werden; dies sind die Linien 19, 20, 22 bis 28 des P_1 -Zweiges, 21, 23 bis 28 des P_2 -Zweiges und die Q_1 31 Linie. Es hat sich ergeben, dass alle diese Linien einfach sind; das erreichte Auflösungsvermögen von ca. 400 000 ist deshalb klein, weil bei höheren Entladungsstromstärken eine Verbreiterung der Linien beobachtbar wird, bei kleineren Stromstärken dagegen der Lichtschwäche der ganzen Anordnung wegen lange Belichtungszeiten (mehr als 12 Stunden) nötig sind, — was wiederum mit grossen Schwierigkeiten der Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz der L u m m e r platte verbunden ist. Die totale Breite der einzelnen Interferenzpunkte überstieg nicht $0,012 \text{ Å}$, so dass man sagen kann, dass, wenn es eine Aufspaltung der *OH*-Bandenlinien im allgemeinen gibt, die letztere nicht grösser als $0,08 \text{ Å}$ (oder $0,07 \text{ cm}^{-1}$) sein kann.

1) E. H u l t h é n, Nature 129, 56, 1932.

2) G. M. A l m y, Phys. Rev. 35, 1495, 1930.

Das oben besprochene Ergebnis zeigt, dass die Aufspaltung der HgH -Bandenlinien von ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$ durch die Anwesenheit des Protonenspins nicht gedeutet werden kann. Wenn man noch den elektrischen Verschiebungseffekt der Hg -Isotopen vernachlässigt (die Grösse seiner Einwirkung ist schwer zu übersehen), so wird wahrscheinlich in Übereinstimmung mit der Ansicht von H u l t h é n (l. c.) der normale Isotopeneffekt der den geraden Quecksilberisotopen angehörenden Bandenlinien die Hauptrolle spielen, wobei die mit ihnen möglicherweise übergelagerten schwachen Komponenten der aufgespaltenen Bandenlinien der ungeraden Hg -Isotopen (Aufspaltung wegen der Anwesenheit der Kernmomente der Hg -Atome) Abweichungen der Intensitätsverhältnisse von den A s t o n'schen Isotopenkonzentrationen ergeben können. Eine ähnliche Deutung könnte vielleicht auch die von Svensson¹⁾ im CdH -Spektrum gefundenen analogen Intensitätsanomalien erklären.

Institut für theoretische Physik der Universität Warschau.

Eingegangen am 12. Juli 1933.

¹⁾ E. S v e n s s o n, Nature 131, 28, 1933.

Wanda Kłoskowska.

Beobachtungen über die Fluoreszenz des Bleidampfes.

O fluorescencji pary ołowiu.

Streszczenie.

Celem pracy niniejszej było zbadanie widma rezonansowego cząsteczkowej pary ołowiu. Naczynko kwarcowe zawierające tę parę było umieszczone w piecu elektrycznym.

Schemat aparatury przedstawia rys. 1. Ze względu na małe prężności pary nasyconej ołowiu, temperatura wynosiła $900^{\circ}C$. Jako źródło światła wzbudzającego służyła iskra cynkowa. Czas ekspozycji przy użyciu spektrografu o dyspersji 36 \AA/mm przy prążku $3\ 345 \text{ \AA}$ i 75 \AA/mm przy prążku $3\ 995 \text{ \AA}$ wynosił 12 godz.

Stwierdzono wzbudzenie seryj rezonansowych prążkami $3\ 345$ i $3\ 287 \text{ \AA}$ oraz pojawienie się prążków atomowych, co może być wynikiem dysocjacji optycznej. Długości fali serji wzbudzonej przez $3\ 345 \text{ \AA}$ zebrane są w tabl. I, a serji wzbudzonej przez $3\ 287 \text{ \AA}$ w tabl. II. Przy użyciu spektrografów o mniejszej dyspersji i wzbudzając fluorescencję światłem łuku węglowego, stwierdzono istnienie pasm fluorescencji w dziedzinach $3\ 200-4\ 100$ i $4\ 059-5\ 136 \text{ \AA}$.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 5 lipca 1933.

Die Bandenfluoreszenz des *Pb*-Dampfes ist zuerst von M. Krüger¹⁾ untersucht worden, die bei $900^{\circ}C$ zwei durch die Linien $\lambda = 4\ 359 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5\ 461 \text{ \AA}$ erregte Resonanzserien erhielt. Die vorliegenden Unter-

¹⁾ Acta Phys. Pol. I, 357, 1932.

suchungen haben zur Auffindung sowohl von neuen Resonanzserien, wie auch von Bandenfluoreszenz und Atomlinienemission geführt. Der kleine Sättigungsdruck des *Pb*-Dampfes (bei 900°C $0,4\text{ mm Hg}$) macht die Anwendung von hohen Temperaturen zur Erregung der Fluoreszenz notwendig. Die Temperatur, bei welcher die Emission beobachtet wurde, betrug stets 900°C . Die Apparaturanordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Der zu untersuchende Bleidampf befand sich in einem 26 cm langen, mit zwei planparallelen Fenstern versehenen Quarzrohr, das in einem elektrischen Ofen eingerichtet war. Ein drittes Fenster befand sich in der Seitenwand des Quarzrohres in der Nähe des Eintrittsfensters. Die Beobachtungsrichtung für Emissionsuntersuchungen ist in der Fig. 1

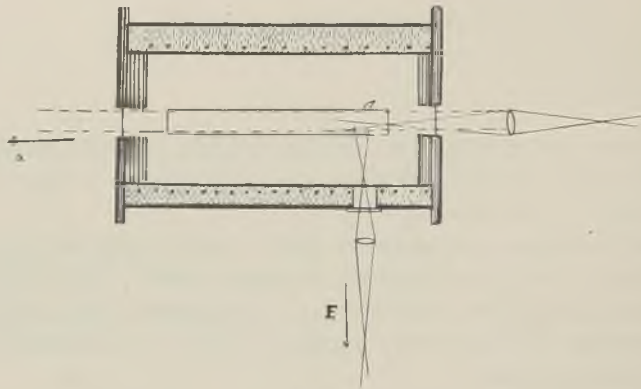


Fig. 1.

als ausgezogene Linie eingezeichnet. Als Lichtquelle dienten ein Kohlebogen für Fluoreszenzerregung und ein *Zn*-Funke für monochromatische Erregung. Die Aufnahmen wurden auf Gevaerts S. S. S.-Platten gemacht.

Ergebnisse.

I. Bandenfluoreszenz im Sichtbaren. Die bei Erregung mit weissem Licht emittierte Strahlung wurde mittels eines Glaspektrographen, dessen Dispersion 30 \AA pro mm bei 4216 \AA betrug, photographiert. Die Expositionsdauer betrug 10 Stunden. Es wurden 23 Banden im Wellenlängenbereich $4059-5136\text{ \AA}$ aufgefunden.

II. Bandenfluoreszenz im Ultraviolett. Bei Anwendung eines Quarzspektrographen von der Dispersion 70 \AA pro mm wurde nach 4-stündiger Exposition eine Reihe von Banden im Wellenlängenbereich von $3200-4100\text{ \AA}$ erhalten.

III. Resonanzspektra. Für Erregung der Pb_3 -Resonanz wurde der Zn-Funke angewandt, der die starken Linien 3 345, 3 303, 3 287 Å aufweist. Nach 12-stündiger Exposition mittels eines Quarzspektrographen, dessen Dispersion 36 Å/mm betrug, traten zwei Resonanzserien auf.

Die erste Serie wird mit der Linie 3 345 Å erregt. Es gelang, 12 positive Glieder dieser Serie auszumessen. Der Serie wurde die Formel

$$r = 30108,5 - 430,75 (p + \frac{1}{2}) + 2,07 (p + \frac{1}{2})^2$$

zugeordnet. In Tab. I (Spalte II und III) sind die gemessenen und die nach obiger Formel berechneten Werte der Wellenzahlen angegeben, nebst Differenzen beider (Spalte IV).

Der Intensitätsverlauf der Serienglieder weist, subjektiv geschätzt, im allgemeinen einen Abfall nach kurzen Wellenlängen auf, obwohl Unregelmässigkeiten vorkommen, z. B. sind die Serienglieder 4, 5, 8 und 9 viel schwächer, als die übrigen. Charakteristisch ist die Unschärfe der kurzwelligeren Linien: die Breite der diffusen Linien beträgt 40—80 cm^{-1} . Infolge dieser Unschärfe und der kleinen Dispersion des Spektralapparates konnte keine Struktur der Linien festgestellt werden.

T a b e l l e I.

	λ	r beobacht	r berechn.	Δr
0	3 345	29 895	29 884	+ 11
1	3 394	29 460	29 467	— 7
2	3 443	29 040	29 044,5	— 4,5
3	3 490	28 650	28 626,5	+ 23,5
4	3 544	28 210	28 212	— 2
5	3 597	27 795	27 802	— 7
6	3 648	27 405	27 396,5	+ 8,5
7	3 705	26 985	26 994,5	— 9,5
8	3 762	26 580	26 597	— 17
9	3 816	26 205	26 203,7	+ 1,3
10	3 871	25 830	25 815	+ 15
11	3 931	25 435	25 429,5	+ 5,5
12	3 993	25 040	25 048,5	— 8,5

Die zweite Resonanzserie wird mit der Linie 3 287 Å erregt. Die Serie konnte bis zum 13. positiven Glied verfolgt werden. Die Serienglieder lassen sich durch die Formel ausdrücken

$$r = 30684,1 - 429,4 (p + \frac{1}{2}) + 1,5 (p + \frac{1}{2})^2.$$

Ein Vergleich beider Serienformeln zeigt, dass die Koeffizienten (429,4 und 430,7) der linearen Glieder in beiden Fällen fast dieselben sind, was

auf denselben Anfangszustand des Moleküls schliessen lässt. Die Wellenzahlen der mit $3\,287\text{ \AA}$ erregten Resonanzserie sind in Tab. II zusammengestellt. Die Differenzen der gemessenen und berechneten ν -Werte sind hier kleiner, als in der Serie $\lambda = 3\,345\text{ \AA}$.

Tabelle II.

	λ	ν beobacht.	ν berechn.	$\Delta\nu$
0	3 287	30 469	30 469,9	— 0,9
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	3 424	29 205	29 200	+ 5
4	3 474	28 780	28 789,7	— 9,7
5	—	—	—	—
6	3 577	27 950	27 955	— 5
7	3 631	27 535	27 539	— 4
8	3 682	27 155	27 144	+ 11
9	—	—	—	—
10	3 794	26 355	26 343	+ 12
11	3 855	25 940	25 947	— 7
12	3 922	25 550	25 554	— 4
13	3 974	25 160	25 164,2	— 4,2

Die Glieder dieser Serie sind, subjektiv geschätzt, viel schwächer, als die der vorher besprochenen. Die Intensitätsabnahme und die Unschärfe der Linien haben hier einen analogen Verlauf, wie im Fall der Serie $\lambda = 3\,345\text{ \AA}$. Das erste und zweite Serienglied konnte infolge der zu geringen Intensität nicht ausgemessen werden. Die Serienglieder 5 und 9 traten in den Aufnahmen nicht auf. Was die Differenzen der gemessenen und berechneten ν -Werte betrifft, so liegen sie durchaus innerhalb der Fehlergrenzen, da sie durchschnittlich bedeutend kleiner, als die Hälfte der Linienbreiten sind, welche infolge der Unschärfe $40\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ betragen. Die Unterschiede sind in der ersten Serie grösser, was mit der grösseren Breite der erregenden Linie (Überdeckung mehrerer Rotationsniveaus) im Zusammenhang sein kann.

IV. Atomlinien. Ausser den zwei besprochenen, von den Pb_2 -Molekülen emittierten Resonanzserien, treten bei Erregung mit dem Zn -Funken zwei scharfe Atomlinien $4\,058$ und $3\,684\text{ \AA}$ auf. Die roh abgeschätzten Intensitätsverhältnisse dieser Linien und der R.-Serien sind in Tab. III zusammengestellt.

Da die Erregung der Emission durch Einstrahlung von Wellenlängen erfolgt, die nicht im Bereich der atomaren Absorptionslinien liegen, so ist das Auftreten der Linien $3\,684$ und $4\,058\text{ \AA}$ nicht durch direkte optische

Erregung der Atome zu erklären. Vielmehr muss die Erregung auf indirektem Wege von sich gehen. Die Übertragung des von den Pb_2 -Molekülen absorbierten, eingestrahltten Lichtes auf die Atome kann entweder durch Dissoziation der erregten Moleküle oder durch Zusammenstöße derselben mit normalen Pb -Atomen stattfinden. Über die Emission der erwähnten Atomlinien liegen folgende Beobachtungen vor:

Tabelle III.

	λ	Intensität
Serie	3287	sehr schwach
"	3345	schwach
Atom-)	3684	stark
Linie)	4058	sehr stark

Nach Grotrian¹⁾ entspricht die Linie 4058 Å dem Übergang $2S - 2^4P_2$. Der Linie 3684 Å, deren Spuren er im Absorptionsspektrum bei 1000—1100° C gefunden hat, wird der Übergang $2S - 2p_5$ zugeordnet, wobei das Niveau $2p_5$, das mit keinem anderen der sonst bekannten Terme des Pb -Spektrums kombiniert, zwischen $2p_2$ und $2p_3$ zu liegen käme. Terenin²⁾, der den Pb -Dampf mit der Resonanzlinie 2833 Å erregte, erhielt ausser der eingestrahltten Linie noch die starken Linien 4058 Å und 3640 Å, woraus er auf einen dreifachen Grundzustand des Atoms schloss und die Linien entsprechend den Übergängen $2s - 2^4P_4$, $2s - 2^4P_2$, $2s - 2^4P_3$ zuordnete. Die Linie 3684 Å trat in Emission nicht auf, und kann deshalb nicht dem Übergang vom Niveau $2s$ entsprechen. In einer weiteren Arbeit von Terenin über die optische Dissoziation von PbJ_2 Molekülen wurde die Linie 3684 Å mit grosser Intensität festgestellt. In letzter Zeit haben Popow und Neujmin³⁾ starke Emission der genannten Linie bei der optischen Dissoziation von $PbCl_2$ erhalten. Mit diesen Ergebnissen wäre die Vermutung im Einklang, dass die Emission der Atomlinien 4058 Å und 3640 Å bei Erregung mit dem Zn -Funken durch optische Dissoziation der Pb_2 -Moleküle gedeutet werden könnte. Als Stütze dafür erscheint die Tatsache, dass das Anregungsgebiet der Atomlinien bei Wellenlängen liegt, die kleiner als 2830 Å sind. Wenn

1) Grotrian, ZS. f. Phys. 18, 169, 1923.

2) Terenin, ZS. f. Phys. 31, 39, 1925.

3) Popow u. Neujmin, Phys. ZS. der Sowjetunion, Heft IV—V, 1932.

nämlich in den Strahlengang des erregenden Lichtes eine Benzollösung von 2 cm Dicke als Filter eingeschaltet wird, deren deutliche langwellige Absorptionsgrenze bei 2 830 Å gelegen ist, so verschwinden die Atomlinien in Emission, während die schwachen Linien der Resonanzserien $\lambda = 3\,345$ und 3 287 Å erhalten bleiben. Dieser Versuch zeigt, dass die wirksamen Wellenlängen ins Gebiet unterhalb 2 830 Å fallen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei Erregung des *Pb*-Dampfes bei 900° C mit weissem Licht wurde Bandenfluoreszenz in den Gebieten $\lambda = 4\,059$ Å—5 136 Å; 3 200—4 100 Å erhalten.

2. Die Einstrahlung des *Zn*-Funkenlichtes ruft im gesättigten *Pb*-Dampf bei 900° C zwei durch die Linien $\lambda = 3\,345$ Å und $\lambda = 3\,287$ Å erregten Resonanzserien hervor.

3. Dieselbe Erregung bedingt das Auftreten von zwei Atomlinien des Bleis, $\lambda = 4\,058$ Å und $\lambda = 3\,684$ Å, deren Ursprung wahrscheinlich mit der optischen Dissoziation der *Pb*₂-Moleküle zusammenhängt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Pi ę k o w s k i für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse während der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 5. Juli 1933.

Aleksandra Trojecka.

Sur l'absorption de la vapeur saturante de bismuth.

O absorpcji pary nasyconej bizmutu.

Streszczenie.

Badano widmo absorpcyjne pary nasyconej bizmutu, położone w obszarze od 4 700 Å do 6 500 Å, przy użyciu warstwy absorpcyjnej grubości 160 cm. Para badana zawarta była w odpowiednio przygotowanej rurze kwarcowej, co gwarantowało wysoki stopień czystości pary. Fotografje ostateczne wykonano w temperaturze 1050° C, co odpowiada ciśnieniu pary około 55—60 mm Hg.

Wyznaczono położenia stu kilkudziesięciu pasm; są one podane w tabl. I tekstu francuskiego. Pasma ugrupowano w 4 serje (tabl. 2—5). Wzory seryjne podano na str. 250.

Pierwsze trzy z tych seryj przypisano temu samemu przejściu elektronowemu; serja czwarta odpowiada innej zmianie stanu elektronowego, jak to należałoby wnosić z zupełnie innej budowy poziomów oscylacyjnych. Pochodzenia kilkunastu pasm, nie należących do żadnej serji, nie można było ustalić na podstawie danych doświadczenia.

Otrzymane wyniki zestawiono z danymi, dotyczącymi fluorescencji w tym samym obszarze częstości, co pozwoliło podać prawdopodobne przyporządkowanie liczb kwantowych poziomom początkowym w absorpcji i końcowemu we fluorescencji. Wskazano też na trudności, wynikające z faktu, że prążek, wzbudzający jedną z seryj fluorescencyjnych, zdaje się leżeć poza obszarem absorpcji. Dla pozostałych seryj odległości poziomów oscylacyjnych wyliczone z widma absorpcji i fluorescencji wykazują (w granicy błędów doświadczalnych) dostateczną zgodność.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 11 lipca 1933.

Dans le spectre d'absorption de la vapeur saturante de bismuth on a établi jusqu'à présent¹⁾ l'existence des bandes dans deux régions, dont l'une dans le visible (4 500 Å—6 500 Å) et l'autre dans l'ultraviolet (2 700 Å—3 067 Å). Il semble qu'il existe aussi des bandes d'absorption au dessous de 2 200 Å, mais elles n'ont pas été étudiées jusqu'ici.

Le but de ce travail était d'étudier de plus près la région d'absorption comprise entre 4 500 Å et 6 500 Å. Il fallait donc mesurer les longueurs d'onde correspondantes aux bandes d'absorption et les classer en séries.

La vapeur a été enfermée dans un tube en silice convenablement préparé; l'épaisseur de la couche absorbante était de 160 cm. Le tube se trouvait dans un four électrique ayant 2 mètres de longueur (pour éviter la condensation du bismuth aux bouts du tube). Trois couples thermoélectriques, dont l'un était placé au milieu du four et les deux autres aux bouts, servaient à mesurer la température.

La température variait de 900° C jusqu'à 1 050° C; comme l'intensité des bandes augmentait avec la température, les photographies définitives furent prises à 1 050° C. Dans ces conditions la pression de la vapeur saturante de bismuth est de 55—60 mm *Hg* environ.

La lumière absorbée provenait d'une lampe à incandescence dont le filament formait un point lumineux. Par un système de lentilles on obtenait un faisceau de rayons parallèles, qu'on dirigeait à travers le tube contenant le bismuth.

La dispersion du spectrographe à prismes employé (Hilger E I) était de 10 Å/mm à 5 000 Å et de 20 Å/mm à 6 000 Å. La sensibilité des plaques (Eastman Panchromatic Films) s'étendait jusqu'à 7 000 Å.

Les tableaux suivants donnent les résultats des mesures et des calculs.

On a mesuré 142 têtes de bandes²⁾ (tabl. 1); l'intensité de ces bandes diminuait vers le rouge. On a observé en outre une dizaine de bandes

¹⁾ A. L. Narayan and K. Rangadhama Row. *Nature*, 114, 645, 1924.

K. R. Rao, *Proc. Roy. Soc. London* 107, 758, 1925.

A. L. Narayan and K. Rao, *Phil. Mag.* 50, 647, 1925.

J. Frayne and A. W. Smith, *Phil. Mag.* 7, 737, 1926.

Florenccio Charola, *Phys. ZS.* 31, 457, 1930.

S. Barratt u. A. R. Bonar, *Phil. Mag.* 9, 519, 1930.

²⁾ Mlle H. Piaskowska a pu mesurer dans cette région 70 bandes environ en employant une couche d'absorption d'un mètre d'épaisseur.

Tableau I.

ν (cm ⁻¹)	Série	ν (cm ⁻¹)	Série	ν (cm ⁻¹)	Série	ν (cm ⁻¹)	Série
15 888	I	17 406	II	18 884	III	20 005	III
15 912	III	17 442	I	18 918	II	20 030	IV
15 974	II	17 482	III	18 964	I	20 057	II
16 015	I	17 532	II	19 011	III	20 075	I
16 040	III	17 558	I	19 041	II	20 084	*
16 100	II	17 610	III	19 085	I	20 105	IV
16 142	I	17 653	II	19 113	*	20 127	III
16 165	III	17 690	I	19 136	III	20 150	*
16 220	II	17 738	III	19 162	II	20 169	IV
16 266	I	17 774	II	19 210	I	20 183	II
16 310	III	17 822	I	19 235	*	20 207	*
16 382	II	17 864	III	19 258	III	20 225	IV
16 419	I	17 903	II	19 302	II	20 242	*
16 437	III	17 948	I	19 331	I	20 260	III
16 511	II	17 990	III	19 354	*	20 295	IV
16 545	I	18 034	II	19 382	III	20 354	IV
16 559	III	18 073	I	19 398	*	20 368	*
16 616	II	18 120	III	19 420	II	20 381	III
16 658	I	18 159	II	19 452	I	20 424	IV
16 692	III	18 202	I	19 476	*	20 477	IV
16 751	II	18 246	III	19 502	III	20 514	IV
16 825	III	18 336	I	19 540	II	20 537	IV
16 873	II	18 375	III	19 572	I	20 593	IV
16 926	I	18 459	I	19 630	III	20 650	IV
16 953	III	18 504	III	19 658	II	20 709	IV
17 007	II	18 539	II	19 694	I	20 767	IV
17 061	I	18 584	I	19 753	III	20 824	IV
17 090	III	18 602	*	19 786	II	20 875	IV
17 145	II	18 629	III	19 819	I	20 924	IV
17 161	*	18 664	II	19 850	*	20 985	IV
17 186	I	18 690	*	19 861	*	21 030	IV
17 228	III	18 710	I	19 875	III	21 090	IV
17 275	II	18 757	III	19 893	IV	21 122	IV
17 319	I	18 776	*	19 941	I	21 189	IV
17 352	III	18 790	II	19 959	IV	—	—
17 383	*	18 830	I	19 987	*	—	—

Tableau II.

v'	ν obs.	ν calc.	$\Delta \nu$	v'	ν obs.	ν calc.	$\Delta \nu$
0	—	15 488	—	19	17 948	17 949	1
1	—	15 620	—	20	18 073	18 075	2
2	—	15 752	—	21	18 202	18 202	0
3	15 888	15 884	-4	22	18 336	18 328	-8
4	16 015	16 016	1	23	18 459	18 454	-5
5	16 142	16 147	7	24	18 584	18 580	-4
6	16 266	16 278	12	25	18 710	18 705	-5
7	16 419	16 408	-11	26	18 830	18 830	0
8	16 545	16 538	-7	27	18 964	18 956	-8
9	16 658	16 667	9	28	19 085	19 079	-6
10	—	16 796	—	29	19 210	19 204	-6
11	16 926	16 926	0	30	19 331	19 327	-4
12	17 061	17 054	-7	31	19 452	19 452	0
13	17 186	17 182	-4	32	19 572	19 576	4
14	17 319	17 311	-8	33	19 694	19 698	4
15	17 442	17 439	-3	34	19 819	19 821	2
16	17 558	17 567	9	35	19 941	19 944	3
17	17 690	17 694	4	36	20 075	20 067	-8
18	17 822	17 822	0				

Tableau III.

v'	ν obs.	ν calc.	$\Delta \nu$	v'	ν obs.	ν calc.	$\Delta \nu$
0	—	15 335	—	20	17 903	17 907	4
1	—	15 464	—	21	18 034	18 034	0
2	—	15 594	—	22	18 159	18 161	2
3	—	15 724	—	23	—	18 289	—
4	—	15 853	—	24	—	18 416	—
5	15 974	15 982	8	25	18 539	18 542	3
6	16 100	16 112	12	26	18 664	18 649	-15
7	16 220	16 241	21	27	18 790	18 796	6
8	16 382	16 369	-13	28	18 919	18 922	3
9	16 511	16 498	-13	29	19 041	19 049	8
10	16 616	16 627	13	30	19 162	19 176	14
11	16 751	16 755	4	31	19 302	19 302	0
12	16 873	16 883	10	32	19 420	19 428	8
13	17 007	17 012	5	33	19 540	19 554	14
14	17 145	17 140	-5	34	19 658	19 681	23
15	17 275	17 268	-7	35	19 786	19 806	20
16	17 406	17 396	-10	36	—	19 932	—
17	17 532	17 524	-8	37	20 057	20 058	1
18	17 653	17 651	-2	38	20 183	20 182	-1
19	17 774	17 779	5				

Tableau IV.

v	v obs.	v calc.	Δv	v'	v obs.	v calc.	Δv
0	—	15 351	—	20	17 990	17 995	5
1	—	15 487	—	21	18 120	18 124	4
2	—	15 622	—	22	18 246	18 252	6
3	—	15 757	—	23	18 375	18 379	4
4	15 912	15 892	-20	24	18 504	18 506	2
5	16 040	16 026	-14	25	18 629	18 634	5
6	16 165	16 160	-5	26	18 757	18 760	3
7	16 310	16 293	-7	27	18 884	18 886	2
8	16 437	16 426	-11	28	19 011	19 012	1
9	16 559	16 559	0	29	19 136	19 137	1
10	16 692	16 691	-1	30	19 258	19 262	4
11	16 825	16 823	-2	31	19 382	19 387	5
12	16 953	16 955	2	32	19 502	19 511	9
13	17 090	17 086	-4	33	19 630	19 636	6
14	17 228	17 217	-11	34	19 753	19 760	7
15	17 352	17 348	-4	35	19 875	19 883	8
16	17 482	17 478	-4	36	20 005	20 005	0
17	17 610	17 608	-2	37	20 127	20 128	1
18	17 738	17 738	0	38	20 260	20 250	-10
19	17 864	17 867	3	39	20 381	20 372	-9

Tableau V.

v'	v obs.	v calc.	Δv	v'	v obs.	v calc.	Δv
0	19 893	19 887	-6	12	20 650	20 654	4
1	19 959	19 957	-2	13	20 709	20 712	3
2	20 030	20 026	-4	14	20 767	20 767	0
3	20 105	20 094	-11	15	20 824	20 822	-2
4	20 169	20 161	-8	16	20 875	20 876	1
5	20 225	20 226	1	17	20 924	20 928	4
6	20 295	20 290	-5	18	20 985	20 980	-5
7	20 354	20 354	0	19	21 030	21 030	0
8	20 424	20 416	-8	20	21 090	21 080	-10
9	20 477	20 477	0	21	21 122	21 128	6
10	20 537	20 538	1	22	21 189	21 175	-14
11	20 593	20 597	4				

de plus grande longueur d'onde, leur intensité est cependant si faible qu'on n'ait pas pu les mesurer. Toutes les bandes sont classées en quatre séries, déterminées par les formules suivantes:

$$\begin{aligned} \text{1-ère série (tabl. II.) } \nu &= 15\,426 + 131,9 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0,13 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2, \\ \text{2-ème ,, (,, III.) } \nu &= 15\,270 + 129,7 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0,055 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2, \\ \text{3-ème ,, (,, IV.) } \nu &= 15\,010 + 136,8 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0,183 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2, \\ \text{4-ème ,, (,, V.) } \nu &= 19\,852 + 71 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0,54 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned}$$

D'après ces formules il résulte que les trois premières séries correspondent au même passage électronique et à trois différents niveaux vibratoires initiaux. Dans la quatrième série on a constaté une autre distance entre les niveaux vibratoires, cette série devrait donc être attribuée à un autre passage électronique.

Un certain nombre de bandes n'a pu être classé en séries (dans le tableau I ces bandes sont marquées par des astérisques). Ce ne sont certainement pas des raies atomiques diffuses, car elles sont éloignées de celles observées par *Ch a r o l a* (loc. cit.). Il semble peu probable que ces bandes proviennent des impuretés quelconques, puisque elles sont relativement intenses. Les résultats obtenus ne permettent donc pas d'expliquer l'origine de ces bandes.

Pour faire correspondre des nombres quantiques aux différents niveaux vibratoires de l'état électronique supérieur, on a admis que la bande ayant la plus grande longueur d'onde correspond au passage au niveau 0. Il faut dire d'ailleurs que les bandes correspondant aux passages à ce niveau ne pouvaient pas être mesurées dans toutes les séries.

Une comparaison avec les résultats de *Mlle J. P a r y s*¹⁾ concernant la fluorescence de la vapeur de bismuth dans la même région des longueurs d'onde conduit aux conclusions suivantes:

1. Quoique la raie excitatrice de cette fluorescence (*Hg* 5461 Å = 18 309 cm⁻¹) soit située dans la région étudiée, on ne trouve pas une bande qui correspondrait à l'absorption de cette fréquence.

2. Il faudrait attribuer au niveau vibratoire excité par la raie 5461 Å un nombre quantique $v' = 30$, comme on le voit du tableau qui suit:

3. Aux niveaux vibratoires inférieurs correspondants aux séries I, II et III il faudrait attribuer des nombres quantiques 0, 1 et 2. Comme le

¹⁾ *J a n i n a P a r y s*, ZS.f. Physik, 71, 807, 1931; Acta Phys. Pol., 1, 93, 1932.

Tableau VI.

Fluorescence			Absorption		
ν''	ν obs.	ν calc.	ν'	ν obs.	ν calc.
0	19 335) 19 328)	19 336	30	19 331	19 327
1	19 164) 19 152)	19 163	30	19 162	19 176
2	18 992) 18 981)	18 991	30	19 011	19 012

démontre l'analyse du spectre de résonance de bismuth, les molécules qui absorbent la raie 5 461 Å sont dans un état de vibration correspondant au niveau 6. Ce niveau ne semble pas cependant intervenir dans l'absorption observée ici. Il n'est pas impossible que le nombre des molécules dans cet état soit très petit, ce qui expliquerait la faible intensité de la fluorescence.

4. La distance moyenne des niveaux vibratoires inférieurs calculée ainsi est $169,5 \text{ cm}^{-1}$, ce qui (aux erreurs expérimentales près) s'accorde assez bien avec les données de Mlle P a r y s, où la constante B dans la formule de série est $173,4 \text{ cm}^{-1}$.

5. La distance moyenne des niveaux vibratoires supérieurs (130 cm^{-1} environ) est plus petite que celle des niveaux inférieurs (170 cm^{-1} environ), ce qu'il fallait attendre, puisque les bandes sont estompées vers le rouge.

6. Il semble que la raie 4 358 Å qui excite une des séries observées par Mlle J. P a r y s se trouve en dehors de la série d'absorption IV. On pourrait admettre que cette série s'étend jusqu'à 4 358 Å, mais à cause de sa faible intensité dans cette région elle ne peut pas être observée dans nos conditions. Toutefois, ceci n'expliquerait pas les différences de structure des schémas des niveaux électroniques de ces séries. La distance entre les niveaux de vibration devrait diminuer 3,5 fois en passant de l'état inférieur d'excitation à l'état supérieur. (Le plus grand changement de distance qu'on ait constaté jusqu'à présent apparaît dans le spectre de chlore, mais le rapport des distances ne dépasse pas 2).

R e s u m é.

1. On a photographié et mesuré une centaine de têtes des bandes du spectre d'absorption de la vapeur saturante de bismuth dans la région de 4 700 Å à 6 500 Å.

2. On a classé les bandes en 4 séries; les constantes des formules de ces séries ont été calculées.

3. On a comparé les résultats obtenus avec ceux concernant la fluorescence dans la même région du spectre.

En terminant je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à M. le Prof. Dr. S. P i e ń k o w s k i pour m'avoir indiqué le sujet de ce travail, ainsi que pour des conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant les recherches.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscript reçu le 11 juillet 1933.



ZEISS

KOMPARATORY ABBE'GO

(Nowe modele)



Długości mierzalne do 100 i 200 mm

Odczytanie bezpośrednie
z dokładnością do 0,001 mm

Szybkie i wygodne odczytanie wyniku
wprost w polu widzenia specjalnego
mikroskopu mierniczego

Druki i wyczerpujące informacje bezpłatnie udziela
oraz Jeneralny Reprezentant



Dom Techniczno-Handlowy J. SĘGAŁOWICZ, Warszawa, Moniuszki 2, tel. 657-54, 657-55

Cena prenumeraty „Acta Physica Polonica“ wynosi zł. 50.— za tom.

Cena ogłoszeń : Zewnętrzna (ostatnia) strona okładki — 200 zł., $\frac{1}{2}$ strony — 100 zł., $\frac{1}{4}$ strony — 50 zł. Wewnętrzna strona okładki oraz ogłoszenia bezpośrednio za tekstem: cała strona — 100 zł., $\frac{1}{2}$ strony — 50 zł. Ogłoszenia z ilustracjami — o 50 % drożej.

W sprawie prenumeraty i ogłoszeń należy zwracać się do Administracji, Warszawa, Hoża 69 (Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego).

Prix d'abonnement des „Acta Physica Polonica“ — 50 zł. pol. (8 \$) par volume.

Annonces (prix par numéro): 3^e page de couverture — 25 zł. par $\frac{1}{4}$ de page, 4^e page de couverture — 50 zł. par $\frac{1}{4}$ de page. Interieur du numéro: 25 zł. par $\frac{1}{4}$ de page. Annonces avec illustrations — majoration de 50 %.

Pour tout ce qui concerne les abonnements et annonces adresser la correspondance à l'Administration, Varsovie (Pologne), 69, rue Hoza.