# ACTA PHYSICA POLONICA



Dawniej

"SPRAWOZDANIA I PRACE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO"

Continuation des

"COMPTES RENDUS DES SEANCES DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE"

> TOM II – ZESZYT 4 VOLUME II – No. 4

#### WARSZAWA 1933

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Orders and inquires concerning Acta Physica Polonica — complete sets, volumes and single fascicules as well as other Polish scientific periodicals published before and after the war, regularly and irregularly, are to be sent to: Export and Import Enterprise "RUCH" Warszawa 1, P.O. Box 154, Poland Ask for cataloques, folders and sample copies.

## ACTA PHYSICA POLONICA

#### Dawniej

"SPRAWOZDANIA I PRACE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO"

Continuation des

"COMPTES RENDUS DES SEANCES DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE"



TOM II – ZESZYT 4 VOLUME II – N4

WARSZAWA 1933

WYDANE Z ZASIŁKU 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. Ludroik 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 Akademji Górniczej, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego
- Dr. Tadeusz Pęczalski, Profesor Uniwersytetu Poznańskiego, Przewodniczący Oddziału Poznańskiego
- Dr. Stanisłam Loria, Profesor Uniwersytetu Jana Kazimierza, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego
- Dr. Ludroik Wertenstein, Profesor Wolnej Wszechnicy Polskiej, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego

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

Marja Makowiecka.

## Sur la fluorescence et la durée d'émission de fluorocyclène.

O fluorescencji i czasie świecenia fluorocyklenu.

#### Streszczenie.

Widmo fluorescencji fluorocyklenu w roztworze benzenowym zostało zbadane przez Frączkównę.<sup>1</sup>) Celem niniejszej pracy było badanie widm fluorescencji fluorocyklenu w rozmaitych rozpuszczalnikach i obserwowanie występujących przytem zmian.

Pasma fluorescencji zdają się nieznacznie przesuwać w stronę fal długich, w miarę stosowania rozpuszczalników o coraz większej gęstości.

Następnie badano rozkład natężeń widma fluorescencji fluorocyklenu przy wzbudzaniu monochromatycznem. W tym celu stosowano metodę pryzmatu rozszczepiającego.<sup>2</sup>) Jako źródła wzbudzającego używano lampy rtęciowej (typu Sołtana), która posiada silne prążki, przypadające w obszarze pasm absorbcji fluorocyklenu. Stwierdzono, że każda długość fali w dowolnem pasmie absorbcji wzbudza całkowitą fluorescencję.

Po tych doświadczeniach przystąpiono do wyznaczania średniego czasu świecenia fluorescencji i zbadania, czy zależy on od zmian temperatury i lepkości roztworu. W tym celu zastosowano metodę badania stopnia polaryzacji<sup>3</sup>) światła fluorescencji. Przy obliczeniach posługiwano się wzorem:

$$\frac{I}{P} = \frac{I}{P_{\theta}} + \left(\frac{I}{P_{\theta}} - \frac{I}{3}\right) \tau \frac{RT}{V\eta}$$

podanym przez F. Perrina, w którym występuje zależność czasu świecenia od stopnia polaryzacji fluorescencji, lepkości i temperatury roztworu. Metoda ta może być stosowana w roztworach o znacznych spółczynnikach lepkości.

24

<sup>1)</sup> B. Hurwicz, Acta Phys. Pol. I, 339, 1932.

<sup>2)</sup> J. Starkiewicz, Spr. i prace P. T. F., IV, 73, 1929

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) F. Perrin, Journ. de Phys. VII, 390, 1926.

Roztwór lepki otrzymano przez mieszaninę roztworu fluorocyklenu w acetonie, z celulozą. Stężenie fluorocyklenu w acetonie wynosiło 0,25.10<sup>-5</sup> gr/cm<sup>3</sup>, zaś celulozy w roztworze — 12.10<sup>-2</sup> gr/cm<sup>3</sup>.

Aby otrzymać spolaryzowane światło fluorescencji, użyto aparatury przedstawionej w tekście francuskim na rys. 2. Oznaczenia tego rys. są następujące: (L) jest to źródło światła, (D) — diafragma, (W) — szkło Wooda, które odcinając widzialną część widma w obszarze pasm fluorescencji fluorocyklenu, pozwala uniknąć światła rozproszonego;  $(N_1)$  nikol, służący do spolaryzowania światła wzbudzającego, wreszcie  $(S_1)$  soczewka, dająca wiązkę równoległą światła, padającą na naczynie (N)z cieczą fluoryzującą. Naczynie to znajdowało się w bloku miedzianym (B), zaopatrzonym w pręt. Blok ten był szczelnie oklejony azbestem w celu izolacji cieplnej, i służył jako chłodnica do otrzymywania niskich temperatur. Chłodzenie odbywało się przez zanurzanie pręta w ciekłem powietrzu w naczyniu dewarowskiem. Dolewając mniej lub więcej ciekłego powietrza, można było dowolnie regulować temperaturę, którą wskazywało wycechowane termoogniwo. Zkolei światło fluorescencji przechodziło przez kompensator (K) o czterech płytkach płasko-równoległych, polaryskop Savarta (S) i nikol ( $N_2$ ), następnie zebrane przez soczewkę  $(S_2)$  wchodziło przez szczelinę do spektrografu  $(S_p)$ . Fotografowano na kliszach "Opta" Lumière'a, ze względu na dużą ich czułość. W ten sposób na kliszach otrzymywano wzdłuż widma fluorescencji prążki interferencyjne. Depolaryzowano światło fluorescencji przez skręcanie płytek kompensatora — wówczas poprzeczne prążki na kliszach znikały. Badania zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od +  $15^{\circ}C$  do -  $60^{\circ}C$ .

Wyniki pomiarów wykazały zależność stopnia polaryzacji fluorescencji, jakoteż lepkości roztworu, od temperatury; są one przedstawione w tekście w tabl. III, oraz na wykresach I-ym i II-gim.

Na podstawie tych doświadczeń stwierdzono, że odwrotność stopnia polaryzacji jest funkcją linjową stosunku temperatury do lepkości roztworu. Można więc przypuszczać, że średni czas świecenia fluorescencji nie zależy od temperatury i lepkości rozpuszczalnika. Na podstawie obliczeń wynosi on 2,9.10<sup>-7</sup> sek.

Pozatem stwierdzono, że w miarę obniżania się temperatury, maxima pasm badanego roztworu przesuwają się w kierunku fal długich.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rekopis otrzymany dn. 10 lipca 1933

#### I. La fluorescence de fluorocyclène.

L'absorption et la fluorescence de la solution de fluorocyclène dans le benzène à déjà été étudié par M-elle Frączek, <sup>1</sup>) qui a trouvé dans le spectre d'absorption sept bandes, et dans le spectre d'émission trois bandes très larges, ayant les maxima vers  $\lambda$  4 185 Å,  $\lambda$  4 400 Å,  $\lambda$  4 675 Å.

Le fluorocyclène est un corps organique, dont la molécule a une structure complexe comme l'indique sa formule structurale.



M-elle H u r w i c z admet que ce sont les quatre atomes de carbon, placés dans la partie centrale de la molécule, qui sont responsables de la fluorescence. L'absorption due aux groupes de naphtalène ne produit point de fluorescence.

En reprenant les recherches sur la fluorescence de fluorocyclène on a tout d'abord étudié ce phénomène dans une solution benzénique. Les photographies du spectre ont montré l'existence des bandes mentionnées plus haut, outre une bande d'émission dont le maximum d'intensité correspond à 3 5 030 Å. Ensuite on a étudié l'influence de la nature du dissolvant sur le spectre de fluorescence. On a utilisé les dissolvants suivants: benzène, alcool éthylique, o-, p-, m- xylènes, alcool isoamylique et acétone L'arc au charbon servait de source de lumière excitatrice. La fluorescence fut examinée dans une cuve de silice, en forme de corne, pourvue de deux fenêtres planes, placées à l'angle droit. Le spectre de fluorescence fut photographié à l'aide d'un spectrographe en verre (de Leiss) à dispersion moyenne de 65 Å/mm, sur des plaques panchromatiques "Kodak". Les plaques ordinaires ne pouvaient pas servir dans ce cas, étant donné que le minimum de leur sensibilité se trouve dans la région de la 4-ème bande de fluorescence de fluorocyclène. La durée des poses variait de 8 minutes jusqu'à 2 heures, dans le cas de la solution dans

<sup>1)</sup> B. Hurwicz, Acta Phys. Pol. I, 339, 1932.

l'alcool isoamylique. Le spectre d'hélium servait de spectre de comparaison. Les mesures photométriques des spectres de fluorescence ont été effectués à l'aide d'un microphotomètre thérmoelectrique enrégistreur de Moll.

Les résultats des mesures des bandes sont réunis au tableau I:

Dissolvant	Densité gr/cm <sup>3</sup>	Les maxima des bandes de la flu- orescence			
		L	II	III	IV
Alcool éth.          Alcool et benzène          Benzène.          Xylène- p          Xylène- m          Xylène- o          Alcool isoam.          Alcone.	0.7863 0.8788 0.8788 0.8611 0.8656 0.8811 —	4165 4170 4185 4175 4175 4170 4175 4195 4160	4360 4388 4400 4405 4388 4400 4370 4370	4640 4670 4675 4682 4660 4670 4615 4640	

Tableau I.

La position des bandes dans le spectre est représenté sur la fig. 2



On peut constater, que quand la densité du solvant augmente, les maxima d'intensité des bandes se déplacent vers les ondes longues. Il faut cependant avouer que cette règle n'est pas générale. Par exemple, pour la solution dans l'alcool isoamylique on a constaté que les bandes I et III paraissent s'approcher l'une de l'autre. (Il a été impossible de constater la présence de la IV-ème bande, vu que la fluorescence de fluorocyclène dans ce dissolvant était en général très faible). Cela pourrait

**36**0

être en relation avec le moment dipolaire élevé de l'alcool isoamylique, en comparaison avec les autre dissolvants employés. Toutefois, l'effet des moments dipolaires différents dans les o-, p-, et *m*-xylènes, ne se manifestait nullement par le rapprochement des bandes.

En général, dans tous les dissolvants étudiés, le caractère du spectre de fluorescence reste le même; c'est l'intensité du spectre émis, qui varie considérablement d'une solution à l'autre.

La IV-ème bande de fluorescence de fluorocyclène n'a pas pu être mise en évidence dans des solutions dans lesquelles le fluorocyclène se dissolvait faiblement, comme par exemple dans l'alcool éthylique et isoamylique.

En somme, les déplacements des bandes de fluorescence dans des divers solutions sont très faibles. Le fait d'une influence aussi minime du dissolvant sur la fluorescence de fluorocyclène est lié probablement à la structure de cette molécule. Comme il a été déjà mentionné plus haut, le groupe responsable de la fluorescence de fluorocyclène est entouré de groupes naphtaléniques, qui protègent en quelque sorte le groupe central et reduisent l'influence du dissolvant.

La chose se présente d'une façon toute différente dans le cas des solutions de biacénaphtylidène, un corps d'une structure analogue au fluorocyclène, mais dans lequel le groupe fluorescent n'est pas entouré des noyaux naphtaléniques. L'action du dissolvant se manifeste donc ici d'une façon plus intense. L'étude de cette influence et l'explication des changements du spectre des solutions de biacénaphtylidène ont été effectuées par M-elle T w a r o w s k a <sup>1</sup>).

Ensuite, on a examiné le spectre de fluorescence de fluorocyclène excitée monochromatiquement. Les recherches respectives ont été effectuées seulement avec une solution benzénique.

Dans ce but fut employée la méthode de prisme décomposant<sup>2</sup>). Cette méthode permet d'obtenir la projection du spectre excitateur en faisceaux monochromatiques dans une cuvette. De cette façon on pouvait obtenir simultanément sur la même plaque un certain nombre de spectres, sur des niveaux différents, excités par des raies correspondantes. Une lampe de mercure (modèle construit par M. Soltan<sup>3</sup>) fut employée comme source de lumière. Dans le cuve on a pu observer distinctement 4 niveaux, sur lesquels la fluorescence a été excitée. Les longueurs d'onde des raies excitatrices ont été déterminées à l'aide d'un verre uranique, que l'on

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Acta Phys. Pol., ce volume, p. 267.

<sup>2)</sup> J. Starkiewicz, C. R. Soc. Pol. de Phys. IV, 73, 1929.

<sup>3)</sup> A. Soltan, C. R. Soc. Pol. de Phys. IV, 301, 1929.

faisait glisser d'un mouvement horizontal contre la paroi. Il s'est montré, que les raies intenses du spectre de mercure:

( 4077 Å,	3907 Å,	( 3663 Å,	3341 Å,
4046,		3655,	
3984,		3650,	

se trouvant dans le domaine de 4 bandes d'absorption de fluorocyclène, de moindre fréquence, excitaient le spectre d'émission complet; tandis que les raies placées dans une région d'ondes plus courtes n'excitaient point de fluorescence. Ces résultats confirment les resultats de M-elle Hurwicz<sup>1</sup>) sur le biacénaphtylidène, obtenus à l'aide d'un appareil monochromateur.

II. La polarisation de la fluorescence et la durée de la vie moyenne d'une molécule dans l'état excité.

Pour évaluer la durée moyenne de la fluorescence de fluorocyclène, la méthode d'observation du taux de polarisation déjà employé par F. Perrin<sup>2</sup>) a été appliquée. On se servit en outre de la formule déduite par F. Perrin qui prit en considération la loi du mouvement brownien de la molécule.

D'après Perrin:

$$P = P_0 \cdot \frac{I}{I + (I - \frac{1}{3}P_0)\frac{R\,\bar{T}}{V\,\gamma}t},\tag{I}$$

où  $P_0$  c'est le taux de polarisation limite, que possèderait la fluorescence, si les molécules ne se trouveraient pas en mouvement de rotation,  $\eta$  — le coëfficient de viscosité de la solution, T — température absolue,  $\tau$  — vie moyenne de la molécule en état excité, V — volume moléculaire, R — constante universelle.

Cette formule permet de calculer la vie moyenne de la molécule dans l'état excité, d'après les mesures du taux de polarisation de la fluorescence, de la température et de la viscosité de la solution.

On sait, que dans des solutions diluées il n'y a pas d'extinction provoquée par les collisions des molécules fluorescentes entre elles, et pour cela le rendement et (d'après la formule  $\tau = \tau_0 \varrho$ ) la vie moyenne dépendent uniquement de la concentration et non de la température et de la viscosité de la solution.

F. Perrin, dans ses recherches sur la polarisation de la fluorescence, établit en effet l'indépendence de la vie moyenne d'une molécule excitée de la viscosité de la solution.

<sup>1)</sup> B. Hurwicz, (l.c.).

<sup>2)</sup> F. Perrin, J. de Phys. VII, 390, 1926.

La polarisation partielle (découverte par Weigert en 1920) peut être expliquée en partant du principe de correspondence.<sup>1</sup>) Pour que la polarisation de la lumière de fluorescence ait lieu, il suffit que l'anisotropie initiale ne soit pas détruite trop rapidement.

Il est connu, que les molécules des solutions se trouvent constamment en mouvement de rotation et de translation, donc si le dissolvant est peu visqueux, le taux de polarisation de la fluorescence diminue, grâce à la grande vitesse de rotation. De même, la dépolarisation de la fluorescence de la solution diminue avec le décroissement de la vitesse rotatoire. Elle diminue par conséquent quand la température baisse et la viscosité du dissolvant augmente.

De la formule (I) on peut facilement calculer la durée d'émission, et établir, si les variations de la température et de la viscosité peuvent déterminer des changements de la vie moyenne.

On peut exprimer la formule (1) de façon suivante:

$$\frac{I}{P} = \frac{I}{P_{\theta}} + \left(\frac{I}{P_{\theta}} - \frac{I}{3}\right) \frac{RT}{V \eta} t.$$
(2)

Si pour une certaine série de mesures prises pour la même substance et la même concentration, mais pour des températures et des viscosités différentes, il se montrait que la réciproque du taux de polarisation  $y = \frac{I}{P}$ est une fonction linéaire du rapport de la température absolue à la viscosite,  $x = \frac{RT}{V\eta}$  (la valeur V étant à peu près constante pour une substance donnée; pour le fluorocyclène elle prend une valeur de 600 environ dans ce cas, la polarisation limite  $P_{\theta}$  et la vie moyenne  $\tau$  doivent être constantes et indépendantes de la température et de la viscosité du dissolvant.

#### La méthode expérimentale.

Il s'agissait de vérifier expérimentalement la théorie en prouvant que les changements de température et de viscosité de la solution n'ont pas d'effet sur la durée moyenne d'émission.

Ceci imposa la nécessité d'appliquer une méthode de mesure du taux de polarisation de la fluorescence, qui permettrait de poursuivre l'observation dans un grand intervalle des températures et pour des différents coëfficients de viscosité de la solution. En outre, il était en général préférable de travailler avec une solution très visqueuse. On avait des difficultés à obtenir une telle solution. La glycérine ne convenait pas pour

<sup>1)</sup> Handbuch d. Phys.

ce but, vu qu'elle ne dissolvait le fluorocyclène qu'à chaud et qu'elle émettait elle-même une fluorescence assez intense; dès qu'on refroidissait la solution, le fluorocyclène se précipitait. Après de nombreuses essais, on obtint enfin une solution à grande viscosité en soumettant la cellulose à l'action d'une solution de fluorocyclène dans l'acétone. Cette solution contenait une quantité considérable des particules en suspension, impos-



sibles à éliminer, qui diffusaient la lumière. Afin d'empécher à la lumière diffusée d'entrer dans le spectrographe, on appliquait des filtres en verre de W o o d. Ces filtres absorbaient totalement la partie de la lumière excitatrice dont le spectre pouvait recouvrir les bandes de fluorescence de fluorocyclène. La concentration du fluorocyclène dans l'acétone allait jusqu'à 0,25.10<sup>-5</sup> gr/cm<sup>3</sup> et de la cellulose dans l'acétone à 12.10<sup>-2</sup> gr/cm<sup>3</sup>.

Pour étudier la fluorescence de cette solution dans les températures basses, on avait construit un appareil représenté sur la fig. 3. C'était une pièce massive en cuivre, dont les parois avaient I cm d'épaisseur et qui était pourvue d'une tige en cuivre de 1,5 cm de diamètre et de 15 cm de longueur. Cette pièce avait deux ouvertures placées à l'angle droit et munies des tubes en verre fermées par des plaques planparallèles. A l'intérieur de la pièce en cuivre, la cuve employée auparavant fut placée. Le tout fut entouré d'amjante afin

d'obtenir une bonne isolation thermique. Des tubes protectrices servaient à éviter la transpiration sur les fenêtres de la cuve. La température de la solution était abaissée en plongeant le tige en cuivre dans de l'air liquide contenu dans un vase Dewar. En versant plus ou moins d'air liquide dans le vase Dewar on parvenait à obtenir la température voulue. La température était indiquée sur le cadran d'un galvanomètre joint à un thermoélement en nickel et nichrome.

On variait la température dans l'intervalle de  $+ 15^{\circ} C$  jusqu'à  $- 60^{\circ} C$ ; on n'appliquait pas des températures plus basses, vu que le point de fusion de la solution étudiée est de  $-70^{\circ} C$  environ.

Grâce à la grande masse de cuivre de la pièce, il était très facile d'y maintenir une température constante.

Voici l'idée de l'appareil:

Un arc de charbon de W eu l e brûlant à 20 amp. émet la lumière, qui passe par un diafragme (D), et ensuite par le verre de W o o d (W), une lentille  $(S_1)$ , donnant un faisceau de rayons parallèles, pour être enfin polarisée par un nicol  $(N_1)$  et tomber à travers le tube sur le liquide fluorescent contenu dans la cuve (N).

La lumière de fluorescence passe par un compensateur (K), constitué de 4 plaques planes en verre, ensuite elle tombe sur un polariscope de Savart (S) et le nicol  $(N_2)$ , et, concentrée par une lentille  $(S_2)$ , pénètre dans le spectrographe (Sp).

DW

On obtenait sur la plaque des raies diagonales, qui étaient des franges d'interférence. On en voit un exemple sur la photographie de spectre de fluorescence (fig. 5).

En général, l'intensité du spectre de la fluorescence de fluorocyclène dans la solution examinée était faible, surtout à cause de la longueur relativement considérable du chemin que la lumière de fluorescence devait traverser. Au début, des photographies ont été prises sur des plaques panchromatiques, sur lesquelles on obtenait en 12 heures à peine des traces de bandes de fluorescence, quoique les raies d'interférence apparaissaient assez nettement. Alors, pour éviter des poses si longues, on chercha des plaques plus sensibles, et après avoir essayé plusieurs espèces, on choisit la plaque "Opta" de Lumière. Avec cette plaque en obtenait en 4 heures des photographies du spectre du fluorescence suffisamment noircies.



Fig. 4.

Pour mesurer le taux de polarisation de la lumière de fluorescence on faisait tourner les plaques de compensateur autour de leur axe vertical, jusqu'au point où les franges d'interférence disparaissaient du spectre de fluorescence.<sup>1</sup>) La lumière de fluorescence était alors dépolarisée.

On a dû photographier le spectre de fluorescence à chaque température déterminée à des positions différentes du compensateur, pour saisir l'angle de dépolarisation complète.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ces résultats n'ont pas été vérifiés par le déplacement du compensateur dans l'autre sens, vu qu'ils furent suffisamment exactes.

Au cours de ces expériences on a pu observer que toutes les bandes de fluorescence se dépolarisaient simultanément, c'est-à-dire, que leur degré de dépolarisation dans des conditions identiques est le même. On



Fig. 5.

se servait de la courbe qui définit le rapport du taux de polarisation à l'angle de rotation du compensateur, donnée par Pringsheim et Gaviola.<sup>1</sup>)

Outre le calcul du taux de polarisation de la fluorescence, il fallait encore mesurer les coëfficients de viscosité pour les mêmes températures. On y parvint en se servant d'un appareil spécial, dont la description est à trouver dans une autre note.<sup>2</sup>)

Par la comparaison avec un liquide dont le coefficient de viscosité est connu, on obtint la formule suivante:

$$\eta_2 = \eta_1 \cdot \frac{\tau_2 \cdot \delta_2}{\tau_1 \cdot \delta_1} \tag{3}$$

ou  $\tau_2$  et  $\tau_1$  sont les temps d'écoulement du liquide à viscosité cherchée et celui à viscosité connue, et respectivement  $\delta_2$  et  $\delta_1$  sont les densités de ces liquides,  $\eta_2$  et  $\eta_1$  — leurs coefficients de viscosité.

Les temps  $\tau_2$  et  $\tau_1$  étaient déterminés directement dans des températures voulues. Quand au rapport des densités, celle-ci était mesuré d'une façon très simple, à l'aide d'une balance de Mohr. La glycérine à 15° C servait comme liquide de comparaison.

#### Résultats et conclusions,

Les résultats obtenus des mesures de la polarisation de la fluorescence de fluorocyclène et de la viscosité de la solution étudiée, sont présentés au tableau II.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) ZS. f. Phys. 24, 24, 1924.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Acta Phys. Pol., ce volume, p. 371.

T (abs)	Р	η
290 <sup>0</sup>	0,042	3,9547
273	0,07	8,6048
243	0,12	<b>49</b> ,4 <b>2</b> 5
213	0,152	(279,82) <sup>1</sup> )

Tableau II.

On voit que la polarisation de la lumière de fluorescence dans les conditions normales est assez faible, mais avec l'abaissement de la température

jusqu'à  $-60^{\circ}$  C elle augmente nettement à peu près 4 fois. Quant à la viscosité de la solution, elle augmente encore plus sensiblement; quand la température du liquide s'approche du point de fusion, la viscosité semble tendre à l'infini.

Les figures suivantes donnent graphiquement les taux de polarisation et les viscosités de la solution en fonction de sa température.



Fig. 6.



On parvint à calculer les valeurs  $X = \frac{BT}{V\eta}$  et  $Y = \frac{1}{P}$  en substituant les valeurs de température absolue, de viscosité de la solution et du taux de polarisation de la fluorescence, par des nombres correspondants et en portant ensuite les valeurs obtenues de X et Y en abscisses et en ordonnées.

1) La valeur (-60<sup>0</sup>, 280) est établie par calcul, vu qu il fut impossible de l'obtenir expérimentalement, cette température étant très rapprochée au point de fusion.

367

300





Fig. 8.

La réciproque du taux de polarisation de fluorescence semble être une fonction linéaire du rapport de la température absolue au coefficient de viscosité. OB— signifie ici la réciproque de la polarisation limite, et donne la valeur

$$P = 0,154;$$

AC - valeur absolue de la durée de la fluorescence:

 $2,9.10^{-7}$  sec.

(le point C est obtenu par l'intersection de la droite obtenue avec la droite  $Y = \frac{1}{3}$ ).

Se basant sur ces résultats, on peut déduire que la vie moyenne de la molécule de fluorocyclène dans l'état excité, ne dépend pas de la viscosité et de la température du dissolvant, lorsque la concentration de la solution est faible.

On a pu en outre observer, que lorsque la température baisse, les bandes de fluorescence de fluorocyclène deviennent plus nettes, et les maxima dintensité se déplacent vers les ondes longues.

Dissolvant	t	η	Les maxima des bandes de la fluorescence		
			I	II	III
Acétone	15 <sup>0</sup> C 15 C 0 C 	0,0039 3.9549 8,6048 49,425 (279,82)	4160 4180 4180 4190 4190	4370 4390 4395 4400 4405	<b>4640</b> 4650 4660 4665 4670

Tableau III.

On peut expliquer le fait que lors de l'abaissement de la température les bandes de fluorescence deviennent plus nettes en admettant que l'abaissement de la température entraîne une diminution des fluctuations de densité du dissolvant autour des molécules fluorescentes.

Le déplacement des maxima d'intensité des bandes de fluorescence vers les ondes longues prouve que les molécules dans la solution plus visqueuse sont probablement excitées aux niveaux de vibration moins élevés.

#### Résumé.

- Dans la solution benzénique, une quatrième bande de fluorescence de fluorocyclène fut mis en évidence du côté des ondes longues.
- 2. Le spectre de la fluorescence de fluorocyclène à été étudié dans des dissolvants différents à température normale.
- 3. On a constaté que les changements du spectre de fluorescence dépendent peu de la nature du dissolvant.
- 4. On a constaté que la répartition d'intensité dans le spectre de fluorescence est indépendante de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.
- 5. On a examiné le taux de polarisation de la fluorescence de fluorocyclène, dissolu dans de l'acétone avec de la cellulose, en fonction de la température.
- 6. On avait constaté, que toutes les bandes de fluorescence ont le même taux de polarisation.
- 7. On a mesuré les coëfficients de viscosité de cette solution à des températures différentes.
- 8. On a évalué la durée moyenne de fluorescence de la molécule, de fluorocyclène. Elle va jusqu'à 2,9·10<sup>-7</sup> sec.
- 9. On a constaté que la vie moyenne est indépendente de la température et de la viscosité de la solution.
- 10. A mesure que la température de la solution baisse, les bandes de fluorescence deviennent plus nettes, et les maxima se déplacent vers les ondes longues.

Je voudrais encore adresser mes remerciements les plus sincères à M. le Professeur S  $Pi e n k \circ w s k i$ , pour avoir dirigé mon travail et pour ses précieux conseils.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1933.

369

and the second second

141

#### Marja Makowiecka.

## Un appareil de mesure des coëfficients de viscosité dans les températures basses.

Przyrząd do wyznaczania spółczynników lepkości cieczy w niskich temperaturach.

Au cours des études sur la durée de la fluorescence de la solution de fluorocyclène dans l'acétone avec la cellulose<sup>1</sup>) surgit la nécessité de déterminer le coëfficient de viscosité de cette solution à des températures basses (de 0° C jusqu'à -60° C). Ces données manquent dans les tables de constantes physiques.

Dans ce but on avait construit un appareil, qui s'est montré très pratique, et dont voici la description.

On y a appliqué la méthode d'écoulement du liquide à travers un tube capillaire. Cette méthode consiste à comparer les temps d'écoulement d'un volume connu des divers liquides.

Si nous connaissons les temps d'écoulement pour deux liquides, leur densité et le coefficient de viscosité d'un d'eux, nous pouvons calculer le coefficient de viscosité de l'autre, à l'aide de la formule:

$$\eta_2 = \eta_1 \, rac{ au_2 \cdot \delta_2}{ au_1 \cdot \delta_1},$$

où  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  désignent respectivement les temps d'écoulement de deux liquides,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  — leurs densités,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  — leurs coefficients de viscosité.

L'appareil employé pour ces expériences est représenté sur la fig. I.

La cuve pour les mesures était en verre Sibor. Le tube capillaire (K) de 2 mm de diamètre et de 4 cm de longueur formait la communication entre un petit réservoir supérieur, (sur lequel on avait tracé 2 marques pour fixer les niveaux du liquide) et un réservoir inférieur, plus grand, pourvu d'un tube vertical, qui permettait de maintenir le liquide sur un niveau constant.

Ce volume, p. 357.

Cette cuve fut placée à l'intérieur d'un cylindre en cuivre dont les parois avaient une épaisseur de 1 cm. Au dessous du cylindre était placée une tige en cuivre de 2 cm de diamètre et de 15 cm de longueur, ainsi que deux tiges latérales garnies des anneaux en ébonite. Dans la paroi du cylindre une fente rectangulaire était pratiquée. Elle était fermée des deux côtés par des plaques en verre, afin de rendre possible l'observation du niveau du liquide dans la cuve. Le cylindre fut fermé par en haut d'un



plateau en cuivre, muni de trois orifices. Le premier servait à laisser entrer la lumière dans l'intérieur du cuve, le deuxième pour laisser passer le tube latéral à l'extérieur et le troisième pour introduire un couple thermoélectrique convenablement étalonné. Le tout fut entouré soigneusement d'amiante, pour obtenir une isolation thermique.

La longueur et le diamètre du tube capilaire ont été choisis en tenant compte des valeurs des coëfficients de viscosité du liquide soumis à l'observation. Ce tube peut d'ailleurs être appliqué au mesures dans des liquides différents.

On refroidissait le liquide en plongeant la tige dans de l'air liquide contenu dans un vase D e w a r. En versant une quantité plus ou moins grande d'air liquide, on parvenait à obtenir la temperature voulue, qu'on pouvait mesurer au moyen d'un thermocouple en nickelnichrome placé dans le cuve.

Grâce à la grande masse du cylindre en cuivre, bien isolée thermiquement, la température à l'intérieur du cylindre se stabilisait rapidement. Ainsi, par exemple, pour amener la température à - 60° C, il suffisait de rem-

plir le vase Dewar au trois quarts, en y versant de l'air liquide 4 à 5 fois; dans ce cas le refroidissement durait une heure à peu près. Au moment où la température se fixait au point voulu, il suffisait de verser de l'air liquide de temps à autre en quantité nécessaire pour y tremper le bout de la tige en cuivre, pour que la temperature soit maintenue.

Les mesures furent exécutés de la manière suivante: on remplissait le réservoir supérieur du liquide étudié, jusqu'au dessus des marques, et on plaçait l'appareil dans le cylindre en cuivre, qu'on refermait par le haut à l'aide du plateau en tenant fermée l'ouverture du tube latéral qui sortait du cylindre. Le niveau du liquide demeurait alors constant. Lorsque le liquide était refroidi à la température voulue, on éclairait l'appareil d'en haut, par un faisceau des rayons parallèles, et on ouvrait le tube latéral. Par la fente du cylindre on observait, à l'aide d'une loupe, l'écoulement du liquide, en notant le temps nécessaire pour que le miveau du liquide passe d'une marque à l'autre. La glycérine servait de liquide de comparaison, à cause de sa grande viscosité. Le volume du liquide écoulé était de 1,57 cm<sup>3</sup>.

Le rapport des densités était établi à l'aide d'une balance de M o h r, pourvu d'un flotteur special en quartz dont le coefficient de dilatation thermique est très petit. Le liquide dans lequel on plongeait ce flotteur se trouvait dans un vase placé dans le cylindre en cuivre décrit ci dessus, pour obtenir les températures désirées. Par cette méthode on a mesuré le coëfficient de viscosité de la solution du fluorocyclène dans l'acétone avec la cellulose à o<sup>0</sup> C et  $-30^{\circ}$  C. A  $-60^{\circ}$  C on n'a pas pu exécuter les mesures, la solution étudiée se solidifiant probablement dans la capillairs (la température de fusion est environ  $-70^{\circ}$  C).

Les résultats des mesures sont représentés dans le tableau suivante

Liquide	Tempéra- ture	Temps d'écoulement	Le rapport de densités	Coefficient de viscosité gr/cm. sec.
Glycérine	$15^{0} C$	287 sec.	1	12,66
	$15^{0} C$	126,8	140/198	3.9549
	$0^{0} C$	278	142/198	8,6048
	$-30^{0} C$	1479	150/198	49,425

Tableau I.

ML M

5

ĝ

g

é

ŝ

Afin de vérifier la précision de la méthode employée, on a exécuté des mesures pour des liquides, dont les coëfficients de viscosité sont connus. Les coëfficients de viscosité de la glycérine sont connus pour des températures entre 2,8° C et  $26,5^{\circ}$  C<sup>1</sup>). C'est pour cela qu'on a choisi la glycérine pour ces expériences. Des mesures ont été faites pour des températures suivantes: 24,5°; 20°; 15,5°; 11°; 10° C.

Les résultats sont donnés par le diagramme (fig. 2), où la courbe représente les valeurs données par les tables, et les ronds — les valeurs obtenues.

1) Phys.-Chem. Tabellen de Landolt et Börnstein, p. 285, 1894.

On a encore mesuré le coëfficient de viscosité de l'huile de paraffine  $50^{\circ}$  C environ et on a obtenu la valeur  $\eta = 1,926$ , tandis que les tables <sup>1</sup>) donnent  $\eta = 2$ .

Pour atteindre les températures plus élevées que la température de la chambre on plongeait la tige de cuivre dans un four électrique au lieu de l'immerger dans un vase Dewar.



Fig. 2.

Les résultats indiquent que la précision de la méthode peut être évalué à 5% environ.

On à évalue également l'influence de la variation de la température sur les dimensions du tube capillaire et sur le volume du réservoir supérieur. On a constaté que cette influence ne peut pas changer la valeur de  $\eta$  de plus que 1,5 % environ.

Je tiens encore à remercier le plus sincèrement à M. le Professeur S. Pieńkowski pour ses precieux conseils qui il m'a prodigué au cours de ce travail.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1933.

<sup>1</sup>) Gurwitsch, Les bases scientifiques du traitement des huiles minérales Paris, 1925. Henryk Niewodniczański.

## On "forbidden" lines in the spectrum of neutral lead under high=frequency excitation.

O linjach "wzbronionych" w łukowem widmie ołowiu przy wzbudzaniu wyładowaniami o wysokiej częstości.

Streszczenie.

W mieszaninie pary ołowiu z helem lub argonem, zawartej w rurce kwarcowej zaopatrzonej w elektrody zewnętrzne, wytwarzano niegasnące wyładowania elektryczne o częstości około 5.10<sup>7</sup> sek<sup>-1</sup>. W widmie światła tych wyładowań stwierdzono występowanie następujących czterech linij wzbronionych dla normalnego promieniowania dipolowego:  $\lambda$  4618.0 Å (6 s² 6 p² <sup>3</sup> P<sub>1</sub> — 6 s² 6 p² <sup>1</sup>S<sub>0</sub>),  $\lambda$  5312.7 Å (6 s² 6 p² <sup>3</sup> P<sub>2</sub> — 6 s² 6 p² <sup>1</sup>S<sub>0</sub>),  $\lambda$  4659.4 Å (6 s² 6 p² <sup>3</sup> P<sub>0</sub> — 6 s² 6 p² <sup>1</sup>D<sub>2</sub>) i  $\lambda$  7330 Å (6 s² 6 p² <sup>3</sup> P<sub>1</sub> — 6 s² 6 p² <sup>1</sup>D<sub>2</sub>).

Zgodność zmierzonych długości fal tych linij z przewidywanemi widoczna jest z tabeli umieszczonej poniżej, w tekście angielskim.

Jedynie linja  $\lambda$  4618.0 występowała również w widmie wyładowań w czystej parze Pb (lub zanieczyszczonej domieszką pary Hg). Dolna krzywa fotometryczna na fig. I uwidocznia wzrost natężenia tej linji po dodaniu helu do czystej pary ołowiu (krzywa górna). Pozostałe trzy linje "wzbronione" w wypadku czystej pary Pb nie występowały.

Linje  $\lambda$  7330 i  $\lambda$  4618.0 obserwowane były poprzednio<sup>1</sup>) przy innych warunkach wzbudzania, miały jednak natężenia znacznie mniejsze, aniżeli w doświadczeniach autora. Linje  $\lambda$  5312.7 i  $\lambda$  4659.4 dotychczas obserwowane nie były.

Linja  $\lambda$  4618.0 nie może być przypisywana promieniowaniu kwadrupolowemu jako łamiąca prawa wyboru dla tego rodzaju promieniowania, gdyż w towarzyszącem jej przejściu  $J_1 + J_2 < 2$ . Emisję tej linji należy prawdopodobnie zawdzięczać promieniowaniu elektrycznemu dipolowemu,

<sup>1)</sup> Zob. odnośniki na str. 380.

wymuszonemu przez międzycząsteczkowe pola elektryczne. Występowanie pozostałych 3-ch "wzbronionych" linij powodowane być może zarówno przez promieniowanie kwadrupolowe, jak i wymuszone dipolowe.

Zaklad Fizyki I Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany dn. 22 września 1933.

Notatka dodana w korekcie.

Rozważania teoretyczne<sup>1</sup>) doprowadziły w międzyczasie do wniosku, że istnieje skończone prawdopodobieństwo przejścia atomu Pb ze stanu  ${}^{1}S_{0}$ do stanu  ${}^{3}P_{1}$  oraz z  ${}^{1}D_{2}$  do  ${}^{3}P_{1}$  dla promieniowania magnetycznego dipolowego. Wobec tego, jako też wobec braku w opisywanych doświadczeniach silnych pól elektrycznych zewnętrznych i międzycząsteczkowych, któreby mogły wymusić promieniowanie elektryczne dipolowe, znalezione linje "wzbronione" Pb I mogą być przypisane: linja  $\lambda$  4618.0 ( ${}^{3}P_{1}$ — ${}^{1}S_{0}$ ) czystemu promieniowaniu magnetycznemu dipolowemu, linje  $\lambda$  4659.4 ( ${}^{3}P_{0}$ — ${}^{1}D_{2}$ ) 1  $\lambda$  5312.7 ( ${}^{3}P_{2}$ — ${}^{1}S_{0}$ ) — czystemu promieniowaniu kwadrupolowemu oraz linja  $\lambda$  7330 ( ${}^{3}P_{1}$ — ${}^{1}D_{2}$ ) — promieniowaniu mieszanemu magnetycznemu dipolowemu i kwadrupolowemu z przewagą pierwszego.

W odniesieniu do linji  $\lambda$  4618.0 tłumaczenie powyższe zostało potwierdzone przez zbadanie efektu Zeemana tej linji, o czem szczegółowe sprawozdanie będzie ogłoszone później.

Wilno, dn. 12 maja 1934 r.

#### Introduction.

The 5 lowest energy states of the neutral lead atom  ${}^{3}P_{0}$ ,  ${}^{3}P_{1}$ ,  ${}^{3}P_{2}$ ,  ${}^{4}D_{2}$  and  ${}^{4}S_{0}$  belong to the same electron configuration  $6 s^{2} 6 p^{2}$ ; they are all even. Four of these states, *viz.*  ${}^{3}P_{1}$ ,  ${}^{3}P_{2}$ ,  ${}^{4}D_{2}$  and  ${}^{4}S_{0}$ , are metastable as there is no normal transition possible from any of them to any lower energy state. Such transitions are forbidden for the normal dipole radiation by the Laporte selection rule.

The transitions between two even (or two odd) atomic levels may occur in  $\beta$  cases only<sup>2</sup>):

I. As spontaneous transitions accompanied by a quadrupole radiation, the selection rules of which are:  $\triangle L = 0, \pm 1, \pm 2; \ \triangle J = 0, \pm 1, \pm 2$ but  $J_1 + J_2 \ge 2$ .

1) Zob. odnośnik na str. 382.

See the general report on the quadrupole radiation: A. Rubinowicz and J. Blaton, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 11, 176, 1932. 2. Under the influence of a disturbing lectric field, either external or intermolecular, as perturbed dipole radiation. The selection rules for this radiation are the same as those for the quadrupole radiation but there is no supplementary interdiction for the change of the inner quantum number I.

3. During the emission of a magnetic dipole radiation, when  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta L = 0$ ,  $\Delta S = 0$  and  $\Delta J = \pm 1$ , *i. e.* for the transitions between two levels belonging to the same multiplet.

The transitions accompanying the quadrupole radiation are about  $10^{\circ}$  times less probable than those connected with the ordinary dipole radiation. Hence the average life-time of a metastable atomic state, from which a transition accompanied by spontaneous emission of the quadrupole radiation may occur, is of the order of  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  sec. Such a long life-time is actually realized in very rarefied gases and vapours, *e. g.* in some astrophysical light sources in the spectra of which the quadrupole lines prominently appear. In the usual laboratory conditions an atom in a metastable state loses its energy chiefly in an inelastic collision with another atom or an electron.

The reported experiments were undertaken with the view to obtain the emission of quadrupole radiation accompanying the transitions from metastable states of the neutral lead atoms.

#### Experimental.

A quartz tube with a plane plate at one end contained some pure Kahlbaum lead. This tube was connected to pumps and heated in an electric furnace provided with a quartz window for the end-on observation of the tube. The density of lead vapour has been controlled by varying the temperature of this furnace.

A 6-meter oscillator was arranged after the manner of Gill and Donaldson<sup>1</sup>) using the Philips valve TA I/40 at 800-900 Volts anode potential and about 70 mA plate current. The quartz tube was supplied with external ring electrodes. Maintained high-frequency discharges were excited in the tube.

Measured quantities of helium or argon could be introduced into the quartz tube containing the rarefied lead vapour. At suitable density of inert gases the average energy of the oscillating electrons could be lowered so as to excite chiefly the lower energy states of Pb atoms. The majority of the collisions between the metastable Pb atoms and the atoms of ad-

<sup>1)</sup> E. W. B. Gill and R. H. Donaldson, Phil. Mag., 2, 129, 1926.

mitted inert gases were elastic since the energy necessary to excite a normal He or A atom is much higher than that of the metastable states of Pb. In this way the average time between two successive inelastic collisions extinguishing the metastable states of Pb atoms has been considerably extended. Under such conditions of excitation it is quite possible for a Pb atom in a metastable state to remain undisturbed long enough for the quadrupole radiation to become effective.

In the preliminary experiments the mercury vapour coming from a diffusion pump was caught by a liquid air trap. The last procedure has been however found superfluous as small quantities of mercury vapour did not extinguish perceptibly the "forbidden" Pb lines. This is to be expected as the highest metastable level of a Pb atom  $6s^2 6p^2 \, IS_0$  has less energy than necessary to excite a normal Hg atom to the state  $6s \, 6p \, {}^{3}P_{0}$ . The metastable Hg atoms (in the states  $6s \, 6p \, {}^{3}P_{0}$  and  $6s \, 6p \, {}^{3}P_{2}$ ) which were distinctly present in the quartz tube during the high-frequency discharges could even excite the normal Pb atoms to the lower energy levels by the collisions of the second kind.

The spectrum of the high-frequency discharges was taken with a glass and a quartz spectrographs of R. Fuess, both of the medium size.

#### Results.

The following 4 lines, forbidden as normal dipole radiation, were observed:

Notation	λ <sub>air</sub> calculated from known term values	λ measured
$6s^2 6p^2 {}^3P_1 - 6s^2 6p^2 {}^2S_0$	4617.9 Å. U.	4618.0 Å. U.
$6s^2 6p^2 {}^3P_2 - 6s^2 6p^2 {}^1S_0$	5312.6	5312.7
$6s^2 6p^2 {}^3P_0 - 6s^2 6p^2 {}^1D_2$	4659.4	4659.4
$6s^2 6p^2 {}^3P_1 - 6s^2 6p^2 {}^1D_2$	7329.9	7330

The accuracy or the wave-length measurements at the first 3 lines of the above table was about 0.1 Å. U. and at the 4th line only 0.5 Å. U. owing to the smaller dispersion of the spectrograph in this region of spec-

378

trum. The agreement of the measured with the predicted wave-lengths seems satisfactory. The behaviour of these 4 lines differs markedly from that ot the remaining Pb lines. These "forbidden" lines alone exhibit a very strong enhancement in the presence of inert gases. The lines  $\lambda$  5312,7  $\lambda$  4659.4 and  $\lambda$  7330 do not appear at all in the case of a pure Pb vapour,



even at temperatures as high as  $750^{\circ}$  C. In the spectrum of high-frequency discharges in pure Pb vapour (or contaminated with Hg vapour) only the "forbidden" line  $\lambda$  4648.0 is to be found.

Fig. I represents 2 photometric records of the same part of the spectrum: the upper curve refers to pure Pb vapour, the lower one to Pb vapour with addition of some helium; in both cases the temperature was about 700° C. On the lower curve the line  $\lambda$  4659.4 may be seen. The

increase of the intensity of the line  $\lambda$  4618.0 relatively to neighbouring lines (which are normal dipole Pb lines) is also clearly shown on the same curve.

Fig. 2 gives a part of the spectrum containing the line  $\lambda$  5312.7; in this case helium was added to the Pb vapour (Hg vapour being also present). The spectrum in fig. 3 contains the line  $\lambda$  7330, enhanced by addition of some argon to the lead vapour.



The transitions corresponding to the observed "forbidden" lines are indicated in fig. 4.

### Discussion of results.

The line  $\lambda$  7330 has been observed by Walters<sup>1</sup>) in the arc spectrum of lead. The line  $\lambda$  4618.0 has been observed by Gieseler and



Grotrian<sup>2</sup>), in the case of lead vapour bombarded by a stream of electrons from an incadescent wire, and by Sur<sup>3</sup>) in the spectrum of a strong lead arc. Sur has suggested the origin of both these lines. The intensities of these lines in the spectra obtained by these investigators did not exceed those of the neighbouring normal dipole lines whereas in the author's experiments they were much stronger. The other , forbidden" lines  $\lambda$  5312.7 and  $\lambda$  4659.4,

1) F. M. Walters, Bull. Bur. Stand. U. S. A., 17, 161, 1921.

2) H. Gieseler and W. Grotrian, ZS. f. Phys., 34, 374, 1925.

3) N. K. Sur, Phil. Mag., 2, 633, 1926.

observed for the first time, appear considerably weaker when compared with the lines  $\lambda$  4618.0 and  $\lambda$  7330.

In the same excitation conditions one could expect the appearance of the infra-red "forbidden" line  $\lambda$  9250 (6 s<sup>2</sup> 6 $p^2$   ${}^{3}P_2 - 6 s^2$  6 $p^2$   ${}^{1}D_2$ ). This line should be the strongest in the triplet  ${}^{3}P_{\theta,1,2} - {}^{1}D_2$ . Owing to experimental difficulties of the work in this spectral region and to lack of necessary apparatus it could not yet be detected.

The line  $\lambda$  4618.0 is forbidden by the selection rules for the quadrupole radiation since in the corresponding transition  $J_1 + J_2 < 2$ . Therefore the appearance of this line cannot be explained by the quadrupole radiation but is rather due to the electrically disturbed dipole radiation. The external electric field in the applied high-frequency discharges, not exceeding 50 volts per cm, seems to be too weak to cause the perturbed dipole radiation. Hence this radiation has been probably produced by an intermolecular electric field from neighbouring atoms and ions. If the experimental conditions were really favourable for the excitation of the electrically perturbed dipole radiation one could expect in the same discharges the occurrence of another similar transition from the level  $6s^2 6p^{2/3}S_0$  to the level  $6s^2 6p^{2} P_0$  which is also forbidden for the quadrupole radiation. However, no trace of the corresponding line  $\lambda$  3392.8 could be found. This seems to suggest that the transitions between two even (or two odd) atomic levels connected with an electrically perturbed dipole radiation occur much easier by violating the  $o \rightarrow a$  than the  $o \rightarrow o$  interdiction for the change of the inner quantum number J in the quadrupole radiation. Further experiments will show the limits of validity of this conclusion in other cases.

The 3 remaining "forbidden" lines may be quadrupole lines as well as perturbed dipole lines. Their true origin could be definitely elucidated only by a Zeeman effect investigation.

The glass spectrograph used in this work has been purchased from the grant of Fundusz Kultury Narodowej (The Fund for the Advancement of National Culture) whose Trustees the author's sincere thanks are due.

Physical Laboratory, Stefan Batory University, Wilno (Poland).

Manuscript received September 22nd, 1933.

Note added in proof.

In the experiments referred to above there was certainly no electric field, external or intermolecular, sufficiently intensive to excite the perturbed electric dipole radiation. A detailed theoretical examination made in the meantime<sup>1</sup>) has shown that there exists a finite probability of the transitions of Pb atoms from  ${}^{1}S_{0}$  to  ${}^{3}P_{1}$  and from  ${}^{1}D_{2}$  to  ${}^{3}P_{1}$  state for the magnetic dipole radiation.

Therefore, the nature of the 4 observed "forbidden" lines can be explained as follows: the line  $\lambda$  4618.0  $({}^{3}P_{1}-{}^{-1}S_{0})$  is due to the pure magnetic dipole radiation, the lines  $\lambda$  4659.4  $({}^{3}P_{0}-{}^{-1}D_{2})$  and  $\lambda$  5312.7  $({}^{3}P_{2}-{}^{1}S_{0})$  to the pure quadrupole radiation and the line  $\lambda$  7330  $({}^{3}P_{1}-{}^{-1}D_{2})$  to the mixed magnetic dipole and quadrupole radiation with preponderance of the former.

In conformity with this explanation the nonappearance of the line corresponding to the  ${}^{1}S_{\theta}$ — ${}^{3}P_{\theta}$  transition is obvious as being forbidden for any kind of spontaneous (non perturbed) dipole or multipole radiation.

As regards the line  $\lambda$  4618.0 the above interpretation was recently proved by the investigation of the Zeeman effect of this line. A detailed report on these experiments will be published shortly.

Wilno, May 12th 1934.

1) J. Blaton and H. Niewodniczański, Phys. Rev., 45, 64, 1934 and J. Blaton, "Über die Intensitäten magnetischer Dipollinien", now in print in the Zeitschrift für Physik. Felix Joachim Wiśniewski.

## La constante diélectrique de l'hélium.

O stałej dielektrycznej helu.

Streszczenie.

W artykule niniejszym jest zastosowana uogólniona mechanika klasyczna do obliczenia stałej dielektrycznej helu.

Rękopis otrzymany dnia 25 września 1933.

A. Dans la note présente on tâchera de calculer la constante diélectrique de l'hélium en appliquant au modèle de Bohr la mécanique, généralisée par l'auteur.

Dans ce but on calculera les niveaux d'énergie des électrons sous l'influence d'un champ électrique extérieur F, constant.

On utilisera la méthode d'Epstein. Si on pose que le champ électrique extérieur F a la direction de l'axe des x, on déterminera les coordonnées paraboliques  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\psi$  par les relations suivantes:

$$\xi^2 = x + r$$
;  $\eta^2 = r - x$ ; tang  $\psi = \frac{z}{y}$ ;  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ .

Pour l'équation de condition:

$$\frac{\partial M_x}{\partial x} + \frac{\partial M_y}{\partial y} + \frac{\partial M_z}{\partial z} = 0$$

on obtient en coordonnées paraboliques l'expression suivante:

$$(A) \ \frac{I}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi \sqrt{2r} M_{\xi} \right] + \frac{I}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \eta \sqrt{2r} M_{\eta} \right] + \frac{\partial}{\partial \psi} \left[ \frac{2rM}{\xi \cdot \eta} \right] = o,$$

où

$$\begin{split} M\xi &= \frac{I}{\sqrt{2r}} \left[ M_x \cdot \xi + M_y \cdot \eta \cos \psi + M_z \eta \sin \psi \right], \\ M_\eta &= \frac{I}{\sqrt{2r}} \left[ -M_x \cdot \eta + M_y \xi \cos \psi + M_z \xi \sin \psi \right], \\ M_\psi &= M_z \cos \psi - M_y \sin \psi, \\ 2r &= \xi^2 + \eta^2. \end{split}$$

Comme solution de l'équation (A) on prendra dans la suite les expressions suivantes de  $M_{\xi}$ ,  $M_{\eta}$ ,  $M_{\psi}$ :

$$M_{\xi} = \frac{\alpha}{\xi \sqrt{2r}} ; M_{\eta} = \frac{\alpha}{\eta \sqrt{2r}} ; M_{\psi} = \frac{\xi \cdot \eta}{2r} \left[ f_1(\xi) + f_2(\eta) \right].$$

Les quantités de mouvement  $p_{\xi}$ ,  $p_{\eta}$ ,  $p_{\psi}$ , exprimées en coordonnées paraboliques, s'écrivent:

$$p_{\xi} = 2m r \xi' - \frac{2\pi}{h} m \sqrt{2r} M_{\xi},$$

$$p_{\eta} = 2m r \eta' - \frac{2\pi}{h} m \sqrt{2r} M_{\eta},$$

$$p_{\psi} = m \xi^2 \eta^2 \psi' - \frac{2\pi}{h} m \xi \eta M_{\psi}.$$

L'énergie cinétique T s'écrit alors:

$$T = \frac{I}{4mr} \left\{ p_{\xi}^{z} + p_{\eta}^{z} + \left( \frac{I}{\xi^{z}} + \frac{I}{\eta^{z}} \right) p_{\psi}^{z} \right\} + \frac{2\pi}{h} \left\{ \frac{M_{\xi} \cdot p_{\xi}}{\sqrt{2r}} + \frac{M_{\eta} \cdot p_{\eta}}{\sqrt{2r}} + \frac{M_{\psi} p_{\psi}}{\xi \cdot \eta} \right\}.$$

En introduisant T, dans l'équation qui exprime la conservation de l'énergie:

$$h_o = T - \frac{Z_{eff}}{r} e^2 + eFx,$$

on trouve:

$$4 mr \cdot h_0 = -4 m Z_{eff} e^2 + e F (\xi^4 - \eta^4) +$$

$$+\left\{p_{\xi}^{2}+p_{\eta}^{2}+\left(\frac{I}{\xi^{2}}+\frac{I}{\eta^{2}}\right)p_{\psi}^{2}\right\}+\frac{4\pi}{h}\left\{\frac{M_{\xi}p_{\xi}}{\sqrt{2r}}+\frac{M_{\eta}p_{\eta}}{\sqrt{2r}}+\frac{2rM_{\psi}p_{\psi}}{\xi\cdot\eta}\right\}$$

Il faut remarquer que, si l'influence du champ électrique F est faible, on pourra poser pour la charge effective du noyau de l'hélium qui agit sur chaque électron lorsque l'état de l'atome est stable,

$$Z_{eff} e = \left(Z - \frac{I}{4}\right) e \quad (Z = 2)$$

En introduisant les expressions de  $M_{\xi}$ ,  $M_{\eta}$ ,  $M_{\psi}$ , on trouve:

$$2 m h_{0} (\xi^{2} + \eta^{2}) = -4 m e^{2} Z_{eff} + p_{\xi}^{2} + \frac{p_{\psi}^{2}}{\xi^{2}} + \frac{4 \pi m \alpha^{p} \xi}{h} + eF \xi^{4} + \frac{4 \pi m}{h} p_{\psi} f_{1}(\xi) + p_{\eta}^{2} + \frac{p_{\psi}^{2}}{\eta^{2}} + \frac{4 \pi m \alpha^{p} \eta}{h} - eF \eta^{4} + \frac{4 \pi m}{h} p_{\psi} f_{2}(\eta).$$

Cette relation permet la séparation des variables, si l'on pose:  $p_{\psi} = \varDelta \ (constante),$ 

car alors on peut décomposer l'équation précédente en deux équations:

$$p_{\xi}^{2} + \frac{4\pi ma}{h} \frac{p_{\xi}}{\xi} + \frac{\Delta^{2}}{\xi^{2}} + \frac{4\pi m\Delta}{h} f_{1}(\xi) - 2me^{2} Z_{eff} + eF. m\xi^{4} - 2mh_{0}\xi^{2} = B$$

$$p_{\eta}^{2} + \frac{4\pi ma}{h} \frac{p_{\eta}}{\eta} + \frac{\Delta^{2}}{\eta^{2}} + \frac{4\pi m\Delta}{h} f_{2}(\eta) - 2me^{2} Z_{eff} - eFm\eta^{4} - 2mh_{0}\eta^{2} = -B$$
où *B* est une constante.

En résolvant par rapport à  $p_{\xi}$  et  $p_{\eta}$  et en posant:

$$\varrho_1 = \xi^2 ; \ \varrho_2 = \eta^2,$$

puis en appliquant les conditions de Wilson — Sommerfeld, on trouve:

$$2n_1h = 2 \oint p_{\xi} d\xi = -\frac{2n^2ma}{h} \oint \frac{d\varrho_1}{\varrho_1}$$

$$(B') + \oint d\varrho \sqrt{2m h_0 + \frac{B_0 + 2me^2 Z_{eff}}{\varrho'}} - \frac{\Delta^2 - \frac{4\pi^2 m^2 a^2}{h^2}}{\varrho'^2} - \frac{4\pi m \Delta f_1(\sqrt{\varrho_1})}{h} - em F \varrho_1,$$

$$2n_2 h = 2 \oint p_\eta d\eta = -\frac{2\pi^2 m a}{h} \oint \frac{d\varrho_2}{\varrho_2}$$

$$(B'')^{\mu} + \oint d\varrho_2 \sqrt{2m h_0 + \frac{-B_0 + 2me^2 Z_{eff}}{\varrho_2}} - \frac{\Delta^2 - \frac{4\pi^2 m^2 a^2}{h^2}}{\varrho_2^2} - \frac{4\pi m \Delta f_2(\sqrt{\varrho_1})}{h} + em F \varrho_2}{\varrho_2} + em F \varrho_2$$

$$(B''') \oint p \varrho_{\psi} d\psi = 2\pi \Delta = n_3 h$$

Si l'on pose:

$$f_1\left(\sqrt{\varrho_1}\right) = \frac{\gamma}{\varrho_1}; f_2\left(\sqrt{\varrho_2}\right) = \frac{\gamma}{\varrho_2};$$
$$w = -\frac{4\pi^2 m\alpha}{h^2} i; \lambda = \frac{8\pi^2 m\gamma}{h^2}$$

et si l'on tient compte des relations:

$$\oint \frac{d \varrho_1}{\varrho_1} = 2\pi \ ik_1 \ ; \oint \frac{d \varrho_2}{\varrho_2} = 2\pi \ ik_2,$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont des nombres entiers, les équations (B' et B'') s'écrivent:

$$2h (n_{I} - \frac{w}{2}k_{I}) = \oint d\varrho_{I} \sqrt{2m h_{\varrho} + \frac{B + 2me^{2}Z_{eff}}{\varrho_{I}} - \left(\frac{h}{2\pi}\right)^{2} \frac{n_{J}^{2} + w^{2} + \lambda n_{J}}{\varrho_{I}^{2}} - \varepsilon m \varrho_{I}F,}$$

$$2h (n_2 - \frac{w}{2}k_2) = \oint d\varrho_2 \sqrt{2m h_0} + \frac{-B + 2me^2 Z_{eff}}{\varrho_2} - \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{n_3^2 + w^2 + \lambda n_3}{\varrho_2^2} + e m \varrho_2 F.$$

En effectuant les intégrations indiquées et en résolvant par rapport à  $h_0$ , on trouve:

(c)  

$$h_{\theta} = -\frac{Nh \cdot Z_{eff}}{[n_{1} + n_{2} + n_{3} + d]^{2}}$$

$$-\frac{3}{2} \left(\frac{h^{2}}{4\pi^{2}me^{2}}\right) \frac{eF}{Z_{eff}} \{ [n_{2} - n_{1} + \frac{w}{2} (k_{1} - k_{2})] \ n_{1} + n_{2} + n_{3} + d \} \}$$

$$-\frac{17}{16} \left(\frac{h^{2}}{4\pi^{2}me^{2}}\right)^{3} \frac{F^{2}}{Z_{eff}} \left(n_{1} + n_{2} + n_{3} + d\right)^{6} \left\{ I - \frac{3}{17} \left(\frac{n_{2} - n_{1} + \frac{w}{2} (k_{1} - k_{2})}{n_{1} + n_{2} + n_{3} + d}\right)^{2} - \frac{9}{17} \left(\frac{\sqrt{n_{3}^{2} + w^{2} + \lambda n_{3}}}{n_{1} + n_{2} + n_{3} + d}\right)^{2} \right\}.$$

où

$$d = -\frac{w}{2} (k_1 + k_2) + \sqrt{n_2^2 + w^2 + \lambda n_3 - n_3}$$

et  $\frac{k_1 + k_2}{2}$  doit être un nombre entier.

S'il y a v électrons qui circulent sur les mêmes orbites autour du noyau, on doit multiplier l'expression (c) do  $h_0$  par v.

L'effet du champ électrique F consiste en une séparation du nombre entier k en deux nombres entiers  $k_1$  et  $k_2$ , liés avec k par la relation:

$$2 k = k_1 + k_2.$$

En posant:

$$\begin{split} \mu &= \nu \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} \right) \frac{e}{Z_{eff}} \left[ n_2 - n_1 + \frac{w}{2} \left( k_1 - k_2 \right) \right] \left( n_1 + n_2 + n_3 + d \right), \\ \frac{\sigma}{2} &= \frac{17}{16} \left( \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} \right)^3 \frac{\nu}{Z_{eff}^4} \left( n_1 + n_2 + n_3 + d \right)^6 \left| 1 - \frac{3}{17} \left( \frac{n_2 - n_1 + \frac{w}{2} \left( k_1 - k_2 \right)}{n_1 + n_2 + n_3 + d} \right)^4 \right. \\ &\left. - \frac{9 \left( n_3^2 + w^2 + \lambda n_3 \right)}{17 \left( n_1 + n_2 + n_3 + d \right)^2} \right| \\ h_{00} &= - \frac{Nh \cdot Z_{eff}^2}{\left( n_1 + n_2 + n_3 + d \right)^2}. \end{split}$$

on a:

 $h_0 = h_{00} - \mu F - \frac{\sigma}{2} F^2.$ 

En introduisant les valeurs numériques de h, m, c on trouve:

$$\mu = 0.376 \cdot 10^{-17} v \cdot \frac{[n_2 - n_1 + \frac{w}{2} (k_1 - k_2)] [n_1 + n_2 + n_3 + d]}{Z_{eff}},$$

$$\frac{\sigma}{2} = 1.559 \cdot 10^{-25} \cdot \frac{v}{Z_{eff}} (n_1 + n_2 + n_3 + d)^{\sigma} \left\{ 1 - \frac{3}{17} \left( \frac{(n_2 - n_1 + \frac{w}{2} (k_1 - k_2)}{n_1 + n_2 + n_3 + d} \right)^2 - \frac{9}{17} \frac{(n_3 + w^2 + \lambda n_3)}{(n_1 + n_2 + n_3 + d)^2} \right\}$$

Dans le cas de l'hélium stable (niveau 1S) on a:

$$n_3 = I; n_1 = n_2 = 0; w = 0,02707; d = 0,02743; \lambda = 0:$$
  
 $r = 2; Z_{fff} = \frac{7}{4},$ 

En introduisant ces valeurs numériques dans  $\mu$  et  $\frac{\sigma}{2}$ , on trouve:

$$\mu = 0.058 \cdot 10^{-18} (k_1 - k_2),$$

$$\frac{\sigma}{2} = 0.1935 \cdot 10^{-25} \{ 1 - 0.00006 (k_1 - k_2)^n \}$$

$$k_1 + k_2 = 2k.$$

on

Comme pour le niveau 1S de l'hélium:

il suit que:

 $k_1 + k_2 = 2$ .

k = I,

Dans la suite on distinguera 3 cas:

- $k_1 = I ; k_2 = I ;$
- $2^0$   $k_1 = 2; k_2 = 0;$
- $k_1 = 0; k_2 = 2.$

On a alors 3 valeurs différentes de  $\mu$  et de  $\sigma$ :

$$\mu_I = 0$$
;  $\sigma_I = 0.387 \cdot 10^{-25}$ ;

2<sup>0</sup> 
$$\mu_{II} = -0,II6 \cdot I0^{-18}$$
;  $\sigma_{II} = 0,37I0 \cdot I0^{-25}$ ;

$$\mu_{III} = 0, II6 \cdot I0^{-18}$$
;  $\sigma_{III} = 0, 3710 \cdot I0^{-25}$ 

En posant:

$$\mu = -\mu_{II} = \mu_{III} ; \ \sigma = \sigma_{II} = \sigma_{III} = \sigma_{II$$

car  $\sigma_I$  est approximativement égal à  $\sigma_{II}$  et  $\sigma_{III}$ , on peut écrire pour les 3 trois niveaux d'énergie différents ce qui suit:

$$h_0 = h_{00} - \frac{1}{2} \sigma F^2;$$

$$2^{0} h'_{\theta} = h_{\theta\theta} + \mu F - \frac{\sigma}{2} F^{2};$$

$$3^{0} h_{\theta} = h_{\theta\theta} - \mu F - \frac{\sigma}{2} F^{2}$$

Pour la valeur moyenne  $m_F$  de la projection du moment électrique sur la direction du champ F on a, comme on voit, l'expression:

$$m_F = NhT \cdot \frac{\partial \log S}{\partial F},$$

Où

$$S = e \begin{bmatrix} h_{\theta\theta} - \frac{\sigma}{2}F^{2} \\ kT \\ e \end{bmatrix} + \frac{\mu F}{kT} - \frac{\mu F}{kT} \\ e + 2 + e \end{bmatrix}$$

car au niveau  $h_0$  on doit attribuer le poids 2 si aux niveaux  $h_0'$  et  $h_0''$  l'on attribue le poids 1.
En introduisant l'expression pour S dans celle pour  $m_F$ , on trouve:

$$\frac{\mu F}{kT} - \frac{\mu F}{kT}$$

$$m_F = N \cdot \sigma \cdot F + \mu \frac{e - e}{\frac{\mu F}{kT}} - \frac{\mu F}{kT} \cdot N$$

$$e + 2 + e$$

Pour les températures élevées T on a approximativement:

$$M_F = N \left[ \sigma + \frac{I}{2} \frac{\mu^2}{kT} \right] \cdot F.$$

Pour la constante diélectrique K on a par définition:

$$K = I + 4\pi N_0 \frac{M_F}{F} ,$$

d ou en substituant l'expression pour  $M_F$  on obtient:

$$K = I + 4 \tau N_o \left\{ \sigma + \frac{I}{2} \frac{\mu^2}{kT} \right\}.$$

En introduisant les valeurs numériques de  $\sigma$  et  $\mu$ , ainsi que:

$$k = 1.369 \cdot 10^{-16}$$
;  $N_0 = 2.7 \cdot 10^{19}$ ,

on trouve pour la constante diélectrique de l'hélium l'expression suivante en fonction de la température T:

$$K = 1.0000133 + \frac{0.0165}{T}$$

Pour  $T = 273^{\circ}$  on a:

 $K_{273} = I.0000747$ ,

alors que la valeur expérimentale est:

$$K_{273} = 1.000074.$$

Les deux nombres s'accordent bien.

**B.** Dans un travail antérieur <sup>1</sup>) on a montré qu'il est possible de donner au moyen de la mécanique corpusculaire généralisée une expression exacte pour les potentiels d'ionisation de Si,  $Be^{I}$ ,  $B^{II}$ ,  $C^{III}$ ,  $N^{IV}$ ,  $O^{V}$ . La ionisation consiste dans ces cas en un enlèvement du seul électron qui circule sur l'orbite correspondant à deux quanta.

<sup>1)</sup> Journal de Phys., (7) 4, 90, 1933.

On montrera à présent que la même possibilité existe pour les potentiels d'ionisation de Be,  $B^I$ ,  $C^{II}$ ,  $N^{III}$ ,  $O^{IV}$ .

Le mécanisme de l'ionisation de ces éléments consiste en un enlèvement de l'un des deux électrons qui circulent sur l'orbite qui correspond à deux quanta.

Pour calculer le potentiel d'ionisation on admettra que les orbites que décrivent les deux électrons sont situées symétriquement par rapport au ions chargé de (Z-2)e.

Dans ce cas, d'après un calcul simple, on aura pour le potentiel d'ionisation des deux électrons  $V_{II}$  l'expression:

$$V_{II} = 2 \cdot \frac{(Z - 2 - 0.25)^2}{[2 - w_{II} + (\sqrt{I + w_{II}^2} - I)]^2} I_{3,53} \text{ Volts,}$$

et pour le potentiel d'ionisation de l'un des deux électrons V' on aura:

$$V' = V_{II} - V_{I},$$

où

$$V_{I} = 2 \cdot \frac{(Z-2)^{2}}{\left[2 - w_{I} + (\sqrt{I + w_{I}^{2} - I})\right]^{2}} \cdot I_{3,53} \text{ Volts.}$$

Ceci est le potentiel d'ionisation de l'électron qui circulait seul sur l'orbite à deux quanta.

Entre  $w_{II}$  et  $w_I$  il y a la relation:

$$w_{II} = \frac{w_I}{I,05} = \frac{0.725}{Z} \left[ I - \log \left( I - \frac{2}{Z} \right) \right].$$

L'expression de  $V_I$  était vérifiée dans le travail cité plus haut. Donc, pour vérifier l'expression de V', il suffit de montrer que l'expression pour  $V_{II}$  qui donne le potentiel d'ionisation des deux électrons qui circulent sur des orbites à deux quanta est exacte.

Elément	Ζ	w <sub>II</sub>	d <sub>II</sub>	V <sub>II</sub> (calculé)	V <sub>II</sub> (observé)
Be	4	0,3058	0,259	27.34	$\begin{array}{c} 27.39^{1} \\ 62.74^{1} \\ 111.82^{1} \\ 174.43^{1} \\ 250.71^{1} \end{array}$
BI	5	0,2180	0,1943	62.76	
C <sup>II</sup>	6	0,1700	0,1556	111.87	
N <sup>III</sup>	7	0,1385	0,1296	174.40	
O <sup>IV</sup>	8	0,1154	0,1088	250.20	

1) Bengt Edlen, ZS. f. Phys., 84, 746, 1933.

On obtient un accord moins satisfaisant pour le potentiel d'ionisation de 3 électrons circulant sur des orbites à deux quanta. Les orbites des 3 électrons sont identiques et situées symétriquement autour du noyau.

En procédant de la même manière que dans le cas de deux élections, on trouve pour le potentiel d'ionisation  $V_{III}$  des trois électrons qui circulent sur 3 orbites situées symétriquement par rapport au noyau, l'expression:

$$V_{III} = 3 \cdot \frac{(Z - 2 - 0.577)^2}{[2 - w_{III} + (\sqrt{I + w_{III}^2} - I)]^2} I_{3,53} \text{ Volts,}$$

où

Elément	Z	wIII	d <sub>III</sub>	V <sub>III</sub> (calc.)	V <sub>III</sub> (obs.)
B	5	0,1801	0,1639	70,69	70.98 <sup>1</sup> )
CI	6	0,1405	0,1306	136.15	136.07 <sup>1</sup> )
NII	7	0,1141	0,1079	221.83	221.63 <sup>1</sup> )
OIII	8	0,0953	0,0908	327-55	327.73 <sup>1</sup> )

$$w_{III} = \frac{w_I}{I.27I} = \frac{0.598}{Z} \left[ I - \log\left(I - \frac{2}{Z}\right) \right]$$

<sup>1</sup>) Bengt Edlen, ZS. f. Phys., 84, 746, 1933.

Manuscrit reçu le 25 septembre 1933.



Zdzisław Specht.

## Bemerkungen über die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes pulver= förmiger Substanzen.

Uwagi o mierzeniu oporu elektrycznego ciał sproszkowanych.

#### Streszczenie.

Autor stwierdza, że opór elektryczny (r) słupka proszku, "uformowanego" pod stałem ciśnieniem 1) składa się z oporu przejściowego, istniejącego na powierzchni zetknięcia proszku z elektrodami (r,), oporu badanej substancji (r<sub>e</sub>), oporu stykowego w punktach zetknięcia poszczególnych ziarenek  $(r_k)$  oraz oporu przejściowego na powierzchniach zetkniecia pojedynczych pastylek (r,,), utworzonych przez ugniatanie proszku porcjami, podczas "formowania". Przy użyciu metody mostku Wheatstone'a ujawnia się wpływ wszystkich tych oporów częściowych. Mierzac systematycznie opór całkowity coraz to wyższych, pod stałem ciśnieniem formowanych słupków, otrzymuje się na wartość stosunku ciąg liczb, albo stale malejących, albo stale rosnących. Granicą ciągu w każdym z tych wypadków jest liczba  $A = \frac{\Delta r}{\Delta x}$ , określająca nachylenie prostej w wykresie funkcji r = f(x). Ciąg malejący występuje w wypadku proszków dobrze przewodzących<sup>2</sup>) (wysokoprocentowe grafity i PbO<sub>2</sub>), ciąg rosnący w wypadku złych przewodników (niskoprocentowe grafity i MnO2). Powód tego systematycznego przebiegu kolejnych wartości stosunku tkwi w tem, że w wypadku pierwszym  $r_z$  jest >  $r_w$  w wypadku drugim natomiast jest  $r_z < r_w$ .

<sup>1)</sup> Z. Specht, Przegląd Elektrotechniczny, XIV, 16, 413; 17, 435, 1932; Zeitschr. f. Elektrochem. 38, 920, 1932.

<sup>2)</sup> E. Ryschkewitsch, Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 289, 1922.

Wpływ zewnętrznego oporu stykowego  $r_z$  na wyniki pomiaru przewodnictwa dobrze przewodzących proszków można usunąć przez zastosowanie metody kompensacyjnej lub mostku Thomsona<sup>1</sup>). Wówczas  $r_z = o$ . Liczby, reprezentujące kolejno po sobie wyznaczone wartości stosunku  $\frac{r}{x}$ , stanowią wtedy ciąg rosnący. Pomiędzy oporem całkowitym, a wysokością uformowanego słupka, złożonego z m pastylek równej grubości, istnieje zależność, którą można w przybliżeniu wyrazić wzorem:

Opór

$$r = A x - r_w.$$

$$r_w < \frac{r}{m-I} \quad \mathrm{gdy}\, m > I$$

jest w tych warunkach zawsze różny od zera i wpływa na pozorne zwiększenie przewodnictwa. Dlatego racjonalniej jest wykonywać pomiar na słupku, ubitym w j e d n ą t y l k o pastylkę, o grubości kilku mm. Wtedy  $r_w = o$  i pozostaje jeszcze tylko to źródło niepewności, które związane jest z istnieniem oporu stykowego  $r_k$ . Usunięcie błędów, pochodzących z tego źródła, jest niemożliwe w pomiarach, wykonywanych metodami, stosowanemi pospolicie do mierzenia oporów. Dopiero niedawno opracowano<sup>2</sup>) nową, na zupełnie innej zasadzie opartą i wolną od tych błędów metodę pomiaru przewodnictwa, która daje w zastosowaniu do sproszkowanych półprzewodników wyniki zadawalające.

Praca niniejsza została wykonana w Instytucie Fizyki Eksperymentalnej U. J. K. pod kierunkiem prof. dr. St. Lorii.

Rękopis otrzymany dn. 26 września 1933.

§ 1. Bei der quantitativen Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern kommt es bekanntlich darauf an, das Verhältnis der Widerstandsänderung  $(\Delta r)$  einer unter konstantem Druck (p) "geformten" Pulversäule (vom Querschnitt s) zu ihrer Höhenänderung  $(\Delta x)$  zu bestimmen. Die Erfahrung zeigt, dass innerhalb eines für die Praxis ausreichenden Druckintervalls

<sup>1)</sup> Vide: "Anmerkung b. d. Korrektur".

<sup>2)</sup> Porównaj: A. Völkl, Ann. d. Phys. 14, 193, 1932.

P. Guillery, Ann. d. Phys. 14, 216, 1932.

#### $\Delta r \propto \Delta x$

ist. Es kann demnach für dieses Druckintervall der Wert

$$\left(\frac{\partial^r}{\partial x}\right)_p = const.$$

ermittelt und zur Definition des spezifischen Widerstandes ( $\sigma$ ) des Pulvers unter dem Druck p verwendet werden:

$$\sigma = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_p \text{ . s Ohm. cm.}$$
(1)

Der Mittelwert von  $\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_p$  wird auf Grund einer Reihe von Messungen des Widerstandes (r) bei verschiedener Höhe (x) der Pulversäule berechnet. E. Ryschkewitsch<sup>1</sup>), der solche Messungen an hochprozentigen gut leitenden Graphitpulvern mit Hilfe der üblichen Wheatstoneschen Brückenanordnung ausgeführt hatte, machte die Beobachtung, dass die einzelnen Werte des Verhältnisses  $\frac{r}{x}$  eine mit wachsendem x stetig abnehmende und dem Wert des Gradienten  $A = \frac{\Delta r}{\Delta x}$  der Geraden r = f(x) zustrebende Zahlenfolge bilden. Ryschkewitsch erklärte diesen Gang der Werte  $\frac{r}{x}$  durch den Einfluss der Übergangswiderstände an der Kontaktstelle der Elektroden mit dem Pulver.

§ 2. Es war demnach zu erwarten, dass bei Verwendung des T h o ms on schen Messverfahrens, bei dem bekanntlich der Einfluss der Kontaktwiderstände eliminiert wird<sup>2</sup>), diese systematische Abnahme der Werte  $\frac{r}{x}$ nicht auftreten wird.

Die Resultate meiner<sup>3</sup>) am pulverförmigen Acheson-Graphit No. 2301 mit 99% C ausgeführten Messungen zeigten jedoch, dass auch bei Ausschaltung der Kontaktwiderstände an den Elektroden ein systematischer Gang der Werte des Verhältnisses  $\frac{r}{x}$  zum Vorschein kommt. Der Unterschied besteht nur darin, dass bei Anwendung der Thomson schen Methode an Stelle einer stetig abnehmenden eine ebenso zunehmende und dem Wert A zustrebende Zahlenfolge tritt. Dies geht deutlich aus dem in folgender Tabelle gesammelten Zahlenmaterial hervor:

b) Zeitschr. f. Elektrochemie, 38, 920, 1932.

<sup>1)</sup> E. Ryschkewitsch, Zeitschrift f. Elektrochem. 28, 289, 1922.

<sup>2)</sup> Siehe: Anmerkung b. d. Korrektur.

<sup>3)</sup> Z Specht, a) Przegląd Elektrotechniczny, XIV, 16, 413; 17. 435, 1932;

### Tabelle I.<sup>1</sup>)

Wheatstonesche Brücken- anordnung			Thomsonsche Brückenanordnung						
Druck p in kg/cm <sup>2</sup>	Höhe der Säulen x in cm	Gesamt- wider- stand ″ in Ohm.	Ver- hältnis <u>*</u> x	Mittel- wert $\frac{\Delta r}{\Delta x}$	Druck p in kg/cm <sup>2</sup>	Höhe der Säulen x in cm	Gesamt- wider- stand $\gamma$ in Ohm.	Ver- hältnis <u>r</u> z	$\begin{array}{c} \text{Mittel} \\ \text{wert-} \\ \underline{\Delta}^{r} \\ \underline{\Delta}^{x} \end{array}$
15,33	3,516 4,697 5,841 6,988	0,410 0,524 0,637 0,754	0,116 0,111 0,109 0,107	0,098	15,33	2,400 3,516 4,697 5,841 6,988	0,2141 0,3403 0,4556 0,5668 0,6793	0,0892 0,0968 0,0970 0,0971 0,0973	0,101
151,9	3,716 5,075 6,374	0,170 0,201 0,243	0,046 0,039 0,038	0,027	151,9	1,255 2,486 3,716 5,075 6,374	0,0331 0,0678 0,1038 0,1450 0,1830	0,0264 0,0273 0,0279 0,0286 0,0289	0,0293
214	3,830 5,010 7,122	0,158 0,182 0,240	0,041 0,036 0,033	0,024	214	1,246 2,457 3.830 5,010 7,122	0,0298 0,0605 0,0958 0,1256 0,1800	0,0239 0,0246 0,0250 0,0251 0,0253	9,0255

Pulverförmiger Acheson-Graphit Nr. 2301, 99%, C gesiebt durch ein Seidensieb Nr. 7 (Löcher von 0,1×0,1 mm²).

Ich machte gleichzeitig die wichtige Beobachtung, dass die Bestimmung des Verhältnisses  $\frac{r}{x}$  für schlecht leitende, niedrigprozentige Graphite (wie z. B. der steirische, amorphe, nur 70% C enthaltende Graphit) auch bei Benutzung der Wheatstoneschen Messmethode Werte ergibt, die eine ansteigende Zahlenfolge bilden.

§ 3. In schön ausgeprägter Form tritt dieses eigentümliche Verhalten des Verhältnisses  $\frac{r}{x}$  im Falle zweier pulverförmiger Oxyde: des gut leitenden  $PbO_2$  und des schlecht leitenden  $MnO_2$  auf. Als Versuchsmaterial dienten die als chemisch rein bezeichneten Präparate von Merck. Jede zur Messung verwendete Probe ist durch ein Seidensieb Nr. 7 (Löcher  $0, I \times 0, I$  mm<sup>2</sup>) gesiebt worden. Die Widerstände der in bekannter Weise

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Diese Tabello ist der polnischen Publikation (l. c.) entnommen.

"geformten" Pulversaülen wurden mit Hilfe der einfachen Wheatstoneschen Brückenmethode gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind hier in tabellarischer und in graphischer Form zusammengestellt:

Substanz	Druck p (kg/cm <sup>2</sup> )	Säulenhöhe * (cm.)	Gesamtwider- stand r (Ohm.)	Ver- hältnis r x	$\frac{dr}{dx} = A = \frac{r_n - r_n - r}{x_n - x_n - r}$	Mittlerer Wert von $\frac{\Delta r}{\Delta x}$	Mittle- rerWert vom spezi- fischen Wider- stande $\sigma$ (Ohm cm)	Maxi- male Abwei- chung vom Mittel- wert in <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Bleidioxyd ( <i>PbO</i> <sub>2</sub> )	32,1	1,465 2,762 3,999 5,206 6,635	1,3172 1,9138 2,5047 3,0712 3,7014	0,899 0,693 0,626 0,589 0,558	0,4600 0,4777 0,4693 0,4410	0,462	0,180	4 %
Mangan- dioxyd (Mn O <sub>2</sub> )	71.4	1,212 2,444 3,632 4,972	2132 5596 8687 12359	1760 2290 2392 2486	2812 2602 2740	2718	1060	4%

Tabelle II.



Fig. 1.

Sie zeigen, dass die Widerstandsänderung einer unter konstantem Druck geformten Pulversäule des chemisch reinen  $PbO_2$  resp.  $MnO_2$  der Höhenänderung der Säule proportional bleibt. Somit kann in dem entsprechenden Druckintervall der spezifische Widerstand dieser Substanzen in der oben dargelegten Weise bestimmt werden. Wie aus den Diagrammen (Fig. 2 u. 3) zu ersehen ist, gilt auch für diese Substanzen die Beziehung:

$$s = \frac{a}{p} + b. \tag{2}$$







Die mittels einer einfachen graphischen Methode berechneten Werte der Konstanten lauten:

Für  $PbO_2$ a = 5,63b = 0,0053,,  $MnO_2$ a = 71925b = 31,4.

Durch ihre Grössenordnung wird das Bleidioxyd - in Übereinstim-

mung mit den Angaben von Streintz<sup>1</sup>) — als eine gut leitende, das Mangan ioxyd als eine verhältnismässig schlecht leitende Substanz charakterisiert.

Die Werte des Verhältnisses  $\frac{r}{x}$  bilden aber wieder im Falle des  $PbO_2$ eine mit wachsender Säulenhöhe (x) stetig *abnehmende*, im Falle des  $MnO_2$ eine ebenso *zunehmende* Zahlenfolge.

§ 4. Auf Grund des gesammelten, hier angeführten Beobachtungsmaterials wird man die von R yschkewitsch<sup>2</sup>) gegebene Erklärung dieser Erscheinung als unzureichend abweisen müssen. Offenbar wirken neben dem Einfluss der äusseren Widerstände noch andere, von der Beschaffenheit und der Struktur der untersuchten Pulversäule abhängige Faktoren auf ihren Gesamtwiderstand mitbestimmend ein.

Um einen Einblick in das Zusammenwirken dieser einzelnen Faktoren zu gewinnen, wollen wir uns eines geeignet schematisierten Modells bedienen. Wir ersetzen nämlich das Pulver durch eine grosse Menge äusserst winziger, homogener und gleichartiger Kügelchen von demselben Durchmesser (2r) und von gleichem Widerstand  $(r_o)$ .

§ 5. Selbstverständlich sind die Körner der untersuchten Pulver nie gleich gross. Durch genügend sorgfältiges Sieben kann jedoch die Konstanz des prozentuellen Gehalts an Körnern bestimmter Grösse in jeder zur Messung verwendeten Probe mit ausreichender Sicherheit gewährleistet werden. Um sich dessen zu vergewissern, habe ich die Körnergrösse verschiedener, durch dasselbe Sieb durchgelassener Pulver mikroskopisch bestimmt.

Ein Beispiel der hierbei festgestellten, nahezu konstanten Verteilung von Körnern bestimmter Dimension, liefert die folgende Tabelle:

		Prozentueller Gehalt an Körnern vom Durchmesser:				
Substanz	Seidensieb	2.10 <sup>-3</sup> mm	5.10 <sup>-3</sup> mm	1.10 <sup>-2</sup> mm		
Künstlicher Acheson Graphit 99% C	Nr. 7	20%	57%	10%		
Steirischer Graphit - 70% C	Nr. 7	22%	54%	13%		

Tabelle III.

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. 9, 854, 1902.

2) E. Ryschkewitsch, l. c.

ZDZISŁAW SPECHT

§ 6. Der gesamte Widerstand einer aus solchen aneinander gepressten Kugeln zusammengesetzten Säule darf als Summe von mindestens drei Teilwiderständen betrachtet werden. Es addieren sich nämlich:

- 1. der äussere Kontaktwiderstand an den Elektroden  $(r_z)$ ,
- 2. der Leitungswiderstand der Substanz einzelner Kugeln  $(r_o)$ ,
- 3. der innere Kontaktwiderstand an den Berührungsstellen der Kugeln  $(r_k)$ .

Aus den Untersuchungen von R. Holm<sup>1</sup>), O. Kantorowicz<sup>2</sup>), E. Ryschkewitsch<sup>3</sup>), sowie aus eigener Erfahrung<sup>4</sup>) wissen wir, dass der *innere* Kontaktwiderstand vom Druck p abhängig ist.

Wird eine x cm hohe Säule durch sukzessives Zusammenpressen unter konstantem Druck "geformt", so besteht sie aus m ungefähr gleich hohen (x' cm) und in nahezu identischer Weise gebildeten Teilen (vgl. Fig. 4a). Man ist berechtigt anzunehmen, dass der innere Kontaktwiderstand ( $r_k$ ) in allen diesen Schichten denselben Wert hat.



- ) O. Kantorowicz, Ann. d. Phys. (V), 12, 1, 1932.
- <sup>3</sup>) E. Ryschkewitsch, l.c.
- 4) Z. Specht, l. c.

Fig. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) R. Holm, Zeitschr. f. techn. Phys. 3, 290, 320, 349, 1922.

Man kann sich aber durch vorsichtiges Entleeren des das Pulver enthaltenden Glaszylinders leicht überzeugen, dass die Pulversäule in einzelne "Pastillen" auseinanderfällt, dass also der Kontakt zwischen einzelnen Körnern innerhalb jeder Schicht inniger ist, als der Kontakt, welcher an der Berührungsfläche zweier aneinander grenzenden "Pastillen" besteht. Es ist demnach angezeigt, im Falle einer schichtweise "geformten" Pulversäule, neben den oben definierten Widerständen noch einen vierten Teilwiderstand, nämlich den an der Berührungsfläche zweier "Pastillen" auftretenden Kontaktwiderstand  $(r_w)$  zu berücksichtigen. Der gesamte Widerstand der Pulversäule wäre demnach:

$$r = mr_p + (m - 1)r_w + r_z \tag{3}$$

was auch in der Form:

$$=\frac{x}{x^{r}}(r_{p}+r_{w})-r_{w}+r_{z}$$
(4)

geschrieben werden kann.

§ 7. Mit Hilfe des oben erwähnten Kugelmodells kann der letzte Ausdruck zweckmässig umgeformt werden. Es ist nämlich möglich, den Widerstand einer "Pastille"  $(r_p)$  folgendermassen zu berechnen:

Wir bezeichnen den Widerstand eines, aus n aneinandergepressten Kugeln gebildeten Fadens, (Fig. 4b) mit r'.

Ist n eine genügend grosse Zahl, dann darf

$$r' = nr_o + (n - 1) r_k,$$
  
$$r' = n(r_o + r_k)$$

gesetzt werden.

Die ganze "Pastille" betrachten wir als ein aus solchen Fäden zusammengesetztes Bündel. Die Anzahl der Fäden sei v. Laut Definition ist:

$$v = \frac{s}{\varrho^2 \pi}; \quad n = \frac{x'}{2\varrho}.$$

Bei Berücksichtigung der Beziehung:

$$\frac{1}{r_p} = \frac{v}{r'}$$

ergibt sich dann für  $r_p$  die Formel:

$$r_p = \frac{\varrho \pi}{2 s} \left( r_o + r_k \right) x'.$$

Setzt man diesen Wert in die den Gesamtwiderstand darstellende Gleichung ein:

$$r = \left[\frac{\varrho \pi}{2 s} \left(r_o + r_k\right) + \frac{r_w}{x'}\right] x - r_w + r_z, \tag{6}$$

so zeigt sich, dass r auf die Form:

 $r = Ax - r_w + r_z \tag{7}$ 

gebracht werden kann.

Bei der Wahl der Versuchsbedingungen ist absichtlich vorgesorgt worden, dass sowohl:  $A = \frac{\varrho}{2s} \frac{\pi}{s} (r_o + r_k) + \frac{r_w}{x'} = const.$ , als auch  $|K| = |r_z - r_w| = const.$  bleibe.

Der empirisch festgestellte lineare Charakter der Beziehung r = f(x)beweist, dass in allen von E. Ryschkewitsch und mir untersuchten Fällen die Konstanz von A tatsächlich gewährleistet war. Dass auch der Betrag der Differenz  $|r_z - r_w| = |K|$  für jede der untersuchten Substanzen einen bei konstantem Druck nahezu konstanten Wert behält, ist aus den Tabellen IV u. V zu ersehen.

Substanz	Druck p (kg/cm <sup>2</sup> )	Konstante $K = r_z - r_w$ (Ohm.)	Mittelwert von K	Maximale Abweichung vom Mittel- wert in %	Mess- methode
Künstlicher Acheson- Graphit	32,0	0,063 0,067 0,060 0,065 0,062	0,063	7%	Wheatstonesche
Nr. 2301 99% C	57, I	0,058 0,057 0,055 0,057	0,057	3%	Brücke
Bleidioxyd	32, I	0,640 0,638 0,656 0,666 0,636	0,647	3%	Wheatstonesche
(Pb O <sub>2</sub> )	125,2	0,267 0,277 0,266	0,270	3%	Brücke

Tabelle IV.

Substanz	bstanz $\begin{array}{c} Druck \\ p \\ (kg/cm^2) \end{array}$ $\begin{array}{c} Konstante \\ K = r_w - r_z \\ (Ohm.) \end{array}$ Mittelwert von K		Maximale Abweichung vom Mittelwert in %	Messmethode		
Steirischer	76,0	0,340 0,363 0,316 0,363	0,345	9%	Wheatstonesche	
Graphit ∞ 70% C	0,281 0,289 151,9 0,282 0,282 0,279		0,282	I %	Brücke	
Mangandioxyd	32,1	2421 2698 2375	2498	8%	Wheatstonesche	
Mangandioxyd (Mn O <sub>2</sub> )	71,4	1162 1047 1185 1151	1171	2 %	Brücke	

Tabelle V.

§ 8. Aus der Formel  $r = Ax - r_w + r_z = Ax + K$ 

folgt unmittelbar, dass man von vornherein drei mögliche Fälle unterscheiden muss:

> Fall I.  $r_z > r_w$ , K > oFall 2.  $r_z < r_w$ , K < oFall 3.  $r_z = o$ ,  $K = r_w$ .

Der erste Fall kommt offenbar bei gut leitenden Pulvern, wie die hochprozentigen Graphite und das Bleidioxyd vor. Deshalb wird auch

$$\frac{r}{x} = A + \frac{K}{x}$$

mit wachsendem x immer kleinere Werte annehmen müssen wenn K > o st.

403

Der zweite Fall entspricht den Verhältnissen, die wir bei schlecht leitenden Pulvern, wie z. B. niedrigprozentige Graphite und das Mangandioxyd, vorgefunden haben. Hier ist

$$\frac{r}{x} = A + \frac{K}{x} ; K < o$$

Die Werte  $\frac{r}{x}$  nehmen mit wachsendem x stetig zu.

Der letzte Fall bezieht sich auf gut leitende Pulver, deren Widerstand mit Hilfe der Thomsonschen Methode bestimmt war<sup>1</sup>).

Dann ist wie im Falle 2:

$$\frac{r}{x} = A - \frac{r_x}{x} ,$$

d. h. die Werte des Verhältnisses  $\frac{1}{x}$  müssen eine mit zunehmendem x ansteigende Zahlenfolge bilden.

Die Anordnung der Thomsonschen Methode gestattet, die Grössenordnung des Kontaktwiderstandes  $r_w$  zu schätzen. Nach (3) soll

bei 
$$m > \mathbf{I}, r_w < \frac{r}{m-1}$$
 sein.

Das Ergebnis der Messungen am Acheson-Graphit stimmt mit dieser Folgerung sehr gut überein (Tab. VI. u. I.).

Tabelle VI.

Substanz	Druck ∲ (kg/cm²)	Konstante $K = r_w$ (Ohm.)	Mittelwert von <i>K</i>	Maximale Abweichung vom Mittelwert in %	Messmethode
Künstlicher Acheson- Graphit Nr. 2301 99% C	32,0	0,0110 0,0112 0,0086 0,0091 0,0099 0,0130	0,0105	10%	Thomsonsche Brücke
	214	0,0020 0,0021 0,0019 0,0021 0,0017	0,0019	10%	Brücke

1) Siehe: Anmerkung b. d. Korrektur.

§ 9. In meiner oben zitierten Abhandlung wurde ausführlich erörtert, warum "gut reproduzierbare Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung nur dann erwartet werden dürfen, wenn das Pulver vorher durch systematische Ausübung eines konstanten Drucks auf nicht allzu dicke, etwa nicht einige mm übersteigende Schichten geformt worden war".

Anderseits wird aber, wie eben dargelegt wurde, durch diese "pastillenartige Struktur" des Pulvers das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung gewissermassen gefälscht. Der Ausdruck:

$$\sigma = \left[\frac{\varrho \pi}{2 s} (r_o + r_k) + \frac{r_w}{x'}\right] s$$

enthält mehr, als zur eindeutigen Charakteristik des spezifischen Widerstandes der Substanz nötig ist. Besser eignet sich zu diesem Zwecke die Grösse:

$$\sigma_{\mathfrak{o}} = \frac{\varrho \pi}{2} \left[ r_{\mathfrak{o}} + r_k \right].$$

Um sie zu bestimmen, muss man die Messung des Widerstandes an einzelnen, nur einige Millimeter hohen, unter konstantem Druck gepressten Pastillen ausführen. Man erhält dann tatsächlich für den spezifischen Widerstand Werte  $(\sigma_n)$ , die durchwegs kleiner sind als  $\sigma_n$ .

In der Tabelle VII sind die Resultate einiger Vergleichsmessungen enthalten. Sie wurden an verschiedenen Substanzen und mit verschiedenen Messanordnungen ausgeführt.

Die unter stehenden Zahlen beziehen sich auf Messergebnisse, welche mit einzelnen Pastillen verschiedener Dicke erhalten wurden. Die niedrigste der gemessenen Pulverpastillen war etwa 1 mm, die höchste etwa 5 mm dick.

§ 10. Es besteht demnach die Möglichkeit, die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes einer pulverförmigen Substanz unter wohldefinierten Druckbedingungen in reproduzierbarer Weise auszuführen. Der Einfluss der äusseren Übergangswiderstände an den Elektroden kann unter Umständen eliminiert werden. Die Elimination gelingt aber nur dann vollständig, wenn die Widerstandsmessung an einzelnen, einige mm dicken und unter konstantem Druck gepressten Pastillen ausgeführt wird.

Als wichtigste Fehlerquelle bleibt jedoch auch bei diesem Messverfahren der zwischen einzelnen Körnern der pulverförmigen Substanz bestehende Kontaktwiderstand. Sowohl der Einfluss etwaiger Oberflächenschichten an den einzelnen Körnchen, wie auch die Unsicherheit in der Schätzung des wahren Querschnittes der Leitungsbahn, die von der mehr oder weniger lockeren Auffüllung der Pastille abhängig ist, beeinträchtigen die Zuverlässigkeit der so gewonnenen Ergebnisse. Neuerdings

Substanz	Messme- thode	Druck \$ (kg/cm²)	Der spezifische Widerstand Co [Einpastillen- methode]	Der spezifische Widerstand σ [Vielpastillen- methode]
nit C	thode	32,1	0,028	0,0320
cher rapl 99%	Me	71,4	0,0203	0,0234
instlic son-G 301.	ısche	105,3	0,0164	0,0183
Ku che r. 2	IOSU	159,2	0,0132	0,0146
× Z	Tho	221	0,0112	0,0126
iischer iphit 95 % C	ms <b>o</b> n- he hode	32,0	0,065	0,109
Span Gra	Tho: sc Met	125,2	0,0210	0,0339
Bleidioxyd (Pb O <sub>2</sub> )	Thomsonsche Methode	71.4	0,063	0,084
Mangandioxyd	Wheatstone- sche	50,6	412	1450
(1/1 1/1 ()2)	Methode	71,4	354	1060

Tabelle VII.

haben B. Gudden<sup>1</sup>) und seine Schüler: H. Kühlenwein<sup>2</sup>), A. Völkl<sup>3</sup>) und P. Guillery<sup>4</sup>) eine auf ganz anderem Prinzip aufgebaute Messmethode ausgearbeitet, die im Falle pulverförmiger Halbleiter zuverlässige, von den oben erwähnten Fehlern freie Ergebnisse geben soll.

Anmerkung bei der Korrektur.

Während der Drucklegung dieser Arbeit ist eine Abhandung: "Über die elektrische Leitfähigkeit gepresster Graphitpulver" von J. Brunner und H. Hammerschmid veröffentlicht worden<sup>5</sup>). Die Verfasser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) B. Gudden, Sitzungsberichte d. D. phys. Ges., Gauverein Bayern, Erlangen 26. V. 1932.

<sup>2)</sup> H. Kühlenwein, Erlanger Berichte, 58/59, 387, 1926/27.

<sup>)</sup> A. Völkl, Ann. d. Phys. 14, 193, 1932.

<sup>4)</sup> P. Guillery, Ann. d. Phys. 14, 216, 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) J. Brunner u. H. Hammerschmid, Zeitschr. f. Elektrochem. 40, 60, 1934.

stellen die Zweckmässigkeit der Anwendung der Thomsonbrückenschaltung in Frage und behaupten, dass bei dieser Schaltung wohl die Zuleitungswiderstände, nicht aber die Übergangswiderstände an Kontaktstellen ausfallen. Zur Widerlegung dieses Einwandes würde es wohl genügen, auf die bekannten Lehrbücher, wie z. B. P. Eversheim: Angewandte Elektrizitätslehre, 1916, S. 78, H. S. Hallo und H. W. Land: Elektrische und magnetische Messungen und Messinstrumente, 1906, S. 125, oder sogar G. Berndt: Physikalisches Praktikum, 1922, Bd. II, S. 38, und a. zu verweisen. Ich ziehe es aber vor, den Befund von J. Koenigsberger, O. Reichenheim und K. Schilling<sup>1</sup>) zu zitieren, die ausdrücklich hervorheben, dass sie im analogen Falle dieselben Werte des Widerstandes mit der Thomsonbrücke wie mit der Kompensationsmethode erhalten haben.

Die Verfasser behaupten, dass die Formel (2) durch die, von R. Holm<sup>2</sup>) aufgestellte, Gleichung (2')

$$\sigma = \frac{a'}{\sqrt{p}} + c$$

zu ersetzen ist, wobei aber die Konstante c für jeden Graphit andere Werte annimmt. Es mag hier nur hervorgehoben werden, dass (wie man sich leicht durch Nachrechnen überzeugen kann) beide Formeln bei höheren Drucken für  $\sigma$  identische Werte ergeben. Die bei kleineren Drucken auftretenden Differenzen überschreiten kaum die Grenzen der Schwankung um den Mittelwert von  $\sigma$ , den ich bei Benutzung der Wheatstoneschen Messmethode ermittelt habe <sup>3</sup>).

Aus technischen Gründen muss ich mich auf diese kurze Bemerkung beschränken. Eine eingehendere Besprechung der erwähnten Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die ständige Hilfe bei ihrer Durchführung, bin ich Herrn Prof. Dr. St. Loria zu grösstem Dank verpflichtet.

#### Lwów, 20. IX 1933.

Institut für Experimentalphysik der Universität, Lwów (Polen).

Eingegangen am 26. September 1933.

1) J. Koenigsberger, O. Reichenheim u. K. Schilling, Phys. Zeitschr. 12, 1139, 1911.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) R. Holm, Zeitschr. f. techn. Phys. 3, 290, 320, 349, 1922; WVSK VII, 217, 1928.

 $<sup>^{3})</sup>$  Z. Specht, Przegląd Elektrotechniczny, XIV, 16, 413; 17, 435, 1932. Tab. II.



Z. Klemensieuicz et Mlle K. Projekt.

# Sur le transport électrique du dépôt actif de radium dans quelques solvants organiques.

O elektrycznem przenoszeniu osadu czynnego radu w kilku cieczach organicznych.

Streszczenie.

I. Autorowie umieszczali roztwory radonu w heksanie, benzolu, toluolu, eterze, acetonie i alkoholu etylowym w polu elektrycznem i badali skład osadu czynnego na elektrodach, mierząc opadanie aktywności z czasem i analizując otrzymane krzywe.

2. W ten sam sposób badano niektóre z powyższych roztworów z dodatkiem kwasów, zasad i soli organicznych.

3. Okazało się, że w badanych cieczach osad czynny zachowuje się zupełnie odmiennie niż w powietrzu lub w wodzie. Krzywe dla anody i dla katody są podobne i mało się zmieniają z naturą cieczy. Ilości bezwzględne osadu na elektrodach maleją ze wzrostem stałej dielektrycznej i współczynnika lepkości danej cieczy. Autorowie podają jakościowe wytłumaczenie powyższych faktów.

Zakład Fizyczny I Politechniki Lwowskiej.

Rekopis otrzymany dn. 10 grudnia 1933.

L'un de nous a essayé de doser l'emanation dans le pétrole brut en mesurant l'activité du dépôt obtenu par l'électrolyse et il a été surpris de trouver un effet très inférieur aux prévisions. Pour élucider la question nous avons entrepris avec quelques liquides organiques des études. semblables à celles qui ont été effectuées par M. G o d l e w s k i<sup>1</sup>) avec des solutions aqueuses de radon.

<sup>1)</sup> T. Godlewski, Bull. Acad. Cracovie, Cl. m. n., Sér. A, 335, 1913; Le Radium, 10, 250, 1913.

Nous avons choisi les liquides suivants: l'éther, le hexane, le benzène, le toluène, l'acétone, l'alcool éthylique. Les produits de commerce purs, ont été déshydratés par les méthodes de laboratoire ordinaires. Leur neutralité a été contrôlée au moyen du "Réactif universel B. D. H." Pour apprendre l'action des sions, nous avons essayé des solutions des corps suivants: acide benzoïque dans le benzène, acétone et éthanol, tribenzylamine comme base et chlorure de tétraméthylammonium comme sel neutre dans l'éthanoi.

L'émanation, extraite d'une solution contenant env. 2 mg de Ra, était scellée dans une ampoule de verre qu'on cassait ensuite au sein du liquide. La solution ainsi préparée était versée dans un récipient clos en verre, pourvu de deux électrodes en Pt laminé de 12 cm<sup>2</sup> de surface, distantes de 1 cm; elle fut électrolysée au bout de 12 h. A la tension de 440 V le courant était approximativement de 2,5 mA dans l'héxane, le benzène, le toluène et l'éther et de 13 mA dans l'acétone et l'éthanol, d'où on tire les valeurs de la résistivité, de l'ordre de 10<sup>-8</sup> resp. 10<sup>-7</sup> ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Après une exposition de 90 sec. les électrodes étaient rapidement séchées au moyen d'un buvard et leur activité déterminée en fonction du temps dans un condensateur à rayons  $\alpha$  à l'aide d'un quartz.

Comme les valeurs absolues de l'activité varient évidemment selon les conditions de l'expérience, elles ne peuvent être comparées entre elles qu'approximativement. Au contraire, la forme de la courbe est rigoureusement reproductible, c'est donc elle qui peut nous fournir des indications importantes. Les courbes ont été analysées au moyen des méthodes connues<sup>1</sup>). On a calculé d'abord les activités relatives de RaA, RaB et RaC, déposés sur les électrodes au moment de l'interruption du courant (tabl. 1), ensuite la composition atomique du dépôt, (tabl. 2) au moyen des coefficients, déterminés par la méthode de M. H. W. S c h m i d t (l. c.). Les courbes tirées sont celles qu'on a prises comme base des calculs, les résultats des mesures sont représentés par des ronds.

On voit que, contrairement à ce qu'a trouvé M. G o d l e w s k i pour l'eau, nos courbes pour l'anode et pour la cathode dans les solvants purs se ressemblent et varient peu avec la nature du solvant, sauf pour l'alcool. C'est pourquoi nous ne donnons que quelques-unes (fig. I--5). L'allure générale rappelle celle des courbes obtenues par M. H. W. S c h m i d t (l. c.) pour le dépôt dans l'air sans tension, en cas des l'expositions longues.

Quant aux valeurs absolues des activités, elles semblent décroître dans l'ordre suivant:

<sup>1)</sup> M. Curie, Radioactivité, 2, 319; H. W. Schmidt, Ann. d. Phys., 21, 604, 1906.





Les symboles entre les lignes représentent approximativement les rapports des activités des électrodes dans le même solvant. En général c'est donc l'anode qui est plus active, contrairement à ce qui se passe dans l'air. Remarquons que les constantes diélectriques des liquides étudiés croissent





dans l'ordre suivant: hexane, benzène, toluène, éther. acétone, éthanol, les viscosités dans l'ordre: éther, hexane, toluène, acétone, benzène, éthanol.

L'influence des électrolytes se résume ainsi: 1. Dans l'alcool l'addition d'un acide augmente env. 10 fois l'activité de l'anode, sans modifier sensiblement la composition du dépôt; elle augmente légèrement l'activité de la cathode, en accroissant la proportion de Ra au dépens de RaB. L'ad-





dition d'une base augmente également (env. 10 fois) l'activité de l'anode, en accroissant en même temps la proportion de RaB au dépens de RaA et de RaC; à la cathode nous voyons une légère augmentation de RaA de RaC au dépens de RaB. Un sel fait croître à l'anode la proportion des produits A et B au dépens de RaC; l'activité de la cathode est notablement accrue avec l'augmentation des produits A et C au dépens du produit B. 2. Dans l'acétone on a étudié l'effet de l'acide de diverses concentrations. La concentration étant de 1/1000 N, l'anode ne change presque pas. Sur la cathode il y a une forte augmentation de RaB au dépens des produits A et C. Le titre étant porté a 5/1000 N, l'anode accuse une augmentation générale d'activité avec accumulation de RaA et de RaC au dépens de RaB. L'activité de la cathode est au contraire affaiblie, le produit B ayant en même temps gagné au dépens des produits A et C. Enfin, lorsque la concentration atteint 20/1000 N, l'activité de l'anode est fortement accrue, le produit A ayant en même temps beaucoup gagné, au dépens surtout de RaC. La cathode est affaiblie, la quantité de RaB s'étant accrue au dépens des produits A et C, mais il y a plus de RaA que dans le cas précédent. 3. Enfin dans le benzène l'addition d'un acide fait monter les proportions des produits B et C au dépens de RaA sur les deux électrodes. L'action des électrolytes dans les solvants organiques est donc tout autre que dans l'eau et beaucoup plus compliquée, surtout en ce qui concerne les phénomènes à l'anode.

Il n'est guère facile de donner une explication satisfaisante de l'ensemble des faits relatifs à la manière dont se comporte le dépôt actif dans

les solvants organiques. Nous savons d'après les travaux parus depuis longtemps et surtout grâce aux études récentes de MIle C. Chamié<sup>1</sup>) que les corps radioactifs ont la propriété générale de former des agrégats relativement grands (10<sup>6</sup> jusqu'à 10<sup>8</sup> atomes), de même dans des milieux gazeux que dans des liquides. En capturant des ions normaux, ces agrégats forment dans les gaz ce que nous appelons des gros ions. Dans les liquides diélectriques les phénomènes se passent sans doute d'une manière analogue. On sait que dans l'air ces agrégats sont en grande partie chargés positivement, il n'y a guère que quelques pour-cent de particules neutres et on n'a pas trouvé de particules négatives. Dans l'eau la charge des agrégats paraît dépendre surtout de la nature des produits. Dans les liquides que nous venons d'étudier on trouve en général une majorité de particules neutres, surtout pour le RaA. Ceci est prouvé par le fait qu'une addition d'électrolyte peut augmenter plusieurs fois l'activité des électrodes. Parmi les particules chargées dans les solvants purs il y a approximativement autant de positives que de négatives. L'addition d'ions modifie le nombre de particules chargées, mais le phénomène ne peut pas être expliqué aussi clairement que dans le cas des solutions aqueuses. En particulier, on est surpris de ne pas trouver de différence polaire bien marquée entre l'effet d'un acide et celui d'une base, et de même entre ce qui se passe sur les deux électrodes. Il ne faut pas oublier toutefois que la base que nous avons employée est évidemment privée de ions OH' et dans le sel c'est l'anion qui est plus mobile. Cette question demande qu'on poursuive encore son étude.

Par contre nous pouvons essayer dès maintenant de donner une explication du reste des faits trouvés. Au sein des liquides la formation d'agrégats et la capture d'ions par ceux-là doit demander un certain temps. C'est pourquoi il y a manque d'agrégats chargés contenant du RaA, produit à vie courte. La capture d'une charge par un agrégat doit dépendre de la force électrique entre la charge et son image électrique à la surface de l'agrégat, qui diminue à mesure que la constante diélectrique croît. D'autre part, les gros ions du dépôt actif ainsi formés sont peu mobiles. En effet, la mobilité des gros ions de l'air étant de l'ordre de ro<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Volt sec, elle sera notablement inférieure dans les liquides et doit dépendre considérablement de la viscosité et de la constante diélectrique. Plus celles-ci sont élevées, plus lentement les gros ions du dépôt actif se transporteront vers les électrodes, de sorte que, pendant une exposition brève, il n'y aura guère que les plus proches qui y arriveront. Pour formuler quantitativement cette théorie il faudrait, bien entendu, avoir des mesures précises des quantités déposées dans les divers liquides; ces mesures nous manquent encore.

<sup>1)</sup> C. Chamié, J. Phys., 10, 44, 1929.

Milieu	Anode			Cathode		
	A.	В	С	A	В	С
Hexane	0,345	0,345	0,310	0,345	0,345	0,310
Benzène	0,370	0,370	0,260	0,365	0,365	0,270
Benzène, ac. benzoïque 10-3 N .	0,130	0,049	0,380	0,170	0,500	0,330
Toluène	0,350	0,390	0,260	0,366	0,364	0,270
Éther	0,370	0,370	0,260	0,365	0,365	0,270
Éthanol	0,310	0,470	0,220	0,250	0,500	0,250
Éthanol, ac. benzoïque 10 <sup>-3</sup> N.	0,310	0,500	0,190	0,560	0,220	0,220
Éthanol, tribenzylamine 10-3 N.	0,270	0,530	0,200	0,270	0,480	0,250
Éthanol, chl. de tétraméthyl.						
ammon. 10 <sup>-3</sup> N	0,340	0,520	0,140	0,360	0,280	0.360
Acétone	0,350	0,390	0,260	0,350	0,390	0,260
Acétone ac. benz. 10 <sup>-3</sup> N	0,285	0,430	0,285	0,115	0,660	0,225
Acétone, ac. benz. $5.10^{-3}$ N .	0,364	0,364	0,270	0,145	0,695	0,160
Acétone, ac. benz. $2.10^{-2}$ N .	0,714	0,214	0,070	0,182	0,666	0,150

Tabl. 1

Tabl. 2.

Milieu	Anode			Cathode		
	A	В	С	A	В	С
			0.042	0.064	0 562	0 272
Hexane	0,004	0,503	0,373	0,004	0,503	0,3/3
Benzène	0,070	0,610	0,320	0,008	0,000	0,320
Benzène, ac. benz. 10 <sup>-3</sup> N	0,018	0,623	0,359	0,025	0,656	0,319
Toluène	0,064	0,626	0,312	0,067	0,603	0,330
Éther	0,070	0,610	0,320	0,068	0,606	0,326
Éthanol	0,053	0.707	0,240	0,039	0,710	0,25I
Éthanol, ac. benz. 10 <sup>-3</sup> N	0,052	0,744	0,204	0,140	0,490	0,360
Éthanol, tribenzylamine 10 <sup>-3</sup> N	0,042	0,752	0,206	0,043	0,695	0,262
Éthanol, chl. de tétraméthy-						
lammon. 10 <sup>-3</sup> N	0,059	0.788	0.153	0,068	0,486	0,446
Acétone	0,064	0,623	0,313	0,064	0,623	0,313
Acétone, ac. benz. $10^{-3}$ N	0,048	0,640	0,3.12	0,015	0,795	0,185
Acétone, ac. benz. 5.10 <sup>-3</sup> N	0,067	0,603	0,330	0,020	0,836	0,145
Acétone, ac. benz. $2.10^{-2}$ N .	0,239	0,609	0,152	0,027	0,835	0,139

Ecole Polytechnique de Léopol, I Institut de Physique.

Manuscrit reçu le 10 décembre 1933.



### Z. Chraplywyj.

# Uwagi do pracy p. t. "O potencjale własnym elektronu w mechanice falowej<sup>1</sup>).

P. Prof. W. Rubinowicz zwrócił mi uprzejmie uwagę na kilka punktów tej pracy, które wymagają wyjaśnień i uzupełnień. Należy mianowicie zauważyć, że wprowadzenie nieciągłych skoków potencjału, które elektrostatycznie przedstawiają naboje powierzchniowe dodatnie, jest nieuniknione, jeśli funkcja falowa ma mieć charakter perjodyczny. Jak bowiem widać z równania (5), potencjał  $\Phi$  musi posiadać tę samą perjodyczność, co  $\psi$ , przyczem krzywa  $\Phi(x)$  musi być, ze względu na równanie (6), wklęsła ku górze. Spełnienie przez  $\Phi$  obu tych warunków jest możliwe tylko przy dopuszczeniu w pewnych punktach nieciągłości  $\frac{d\Phi}{dx}$ , tak, jak to uczyniłem w mej pracy, względnie nieciągłości  $\Phi$ .

Praca moja miała na celu zbadanie, do jakich wyników prowadzi konsekwentne stosowanie klasycznej teorji falowej materji<sup>2</sup>) do nieograniczonej wiązki elektronów. Wyniki otrzymane prowadzą do sprzeczności z elektrostatyką. Nierozstrzygniętem pozostaje natomiast pytanie, czy sprzeczności tej nie dałoby się uniknąć przez rozpatrywanie fali wypełniającej obszar skończony i narzucenie odpowiednich warunków brzegowych<sup>3</sup>).

Należy zaznaczyć, że, gdy zastosujemy elektrostatykę (równanie Poissona) do rozkładu gęstości, otrzymanego w pracach L. Infelda<sup>4</sup>) dla wypadku jednowymiarowego, otrzymamy wówczas poten-

1) Z. Chrapływyj, Acta Phys. Pol., II, 205, 1933.

2) W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantenmechanik, Leipzig, 1930, str. 96 i nast.

<sup>8</sup>) Wspomniana sprzeczność nie występuje u. S. Szczeniowskiego i L. Infelda (Bull. Ac. Pol., Ser. A., 482, 1931), którzy badają wiązkę elektronową w ograniczonym obszarze, przyczem na ograniczeniu przyjmują warunek brzegowy  $\Phi = o$ . Jednakowoż autorowie ci operują średnią gęstością i średnim potencjałem, otrzymują zatem "makrostrukturę" fali elektronowej.

4) L. Infeld, Bull. Ac. Pol., Ser. A., 201, 1931; Phys. ZS. 33, 475, 1932.

cjał rosnący nieograniczenie. Gdybyśmy natomiast, dla uniknięcia tego, chcieli otrzymać perjodyczny rozkład potencjału  $\boldsymbol{\varphi}$ , przy zachowaniu ciągłości zarówno  $\frac{d\boldsymbol{\varphi}}{dx}$ , jak i  $\boldsymbol{\varphi}$ , oznaczałoby to elektrostatycznie konieczność wprowadzenia w pewnych obszarach dodatnich ładunków przestrzennych. Perjodyczny rozkład stacjonarny samego naboju ujemnego w postaci płaskich warstw w całej przestrzeni nie jest dopuszczalny z punktu widzenia klasycznej elektrostatyki.

P. Prof. W. R u b i n o w i c z zwrócił mi też łaskawie uwagę na to, że równania (5) i (6) mogą być scałkowane za pomocą funkcji  $p^1$ ) W e i e rs t r a s s a dla wypadku ekwianharmonicznego ( $g_2 = 0, g_3 = I$ ) o argumencie

urojonym, a mianowicie  $\Phi(x) = -\gamma \sqrt[3]{4} p(i\sqrt{3}u); u = \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{2}} \sqrt{\gamma} x + \omega_2.$ 

gdzie  $\omega_2 = 1,52995$  oznacza połowę rzeczywistego okresu funkcji p. Posługując się wzorem p  $(i\sqrt{3}u) = \frac{p^3(u) - 1}{p^2(u)}$ , możemy sprowadzić wartości p dla argumentów urojonych do wartości dla argumentów rzeczywistych, które są podane w tablicach Jahnkego-Emdego. W szczególności, kładąc stałą całkowania  $\gamma = 1,144$  można znaleźć przebieg 4, otrzymany przezemnie na drodze rachunku numerycznego. Ponieważ funkcja p przybiera wartości nieskończone w pewnych punktach, rozwiązanie, znależione przezemnie, należy "zesztukować" z odpowiednio dobranych części funkcji p.

Lwów, Zakład Fizyki Teoretycznej U. J. K.

Rękopis otrzymany dn. 20 listopada 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W braku właściwej czcionki na oznaczenie funkcji Weierstrassa użyto znaku p.

Witold Jacyna (Jacyno).

5 0

p.

## Le système de Clapeyron et l'échelle de Kelvin.

(Note sur les méthodes d'extrapolation pour le calcul de l'échelle thermodynamique absolue  $\psi$ ).

Extrait. Les recherches expérimentales et l'extrapolation des valeurs des coefficients  $\beta$ ,  $\alpha$  et de l'énergie volumétrique vp des gaz réels dans l'intervalle de p = 1 atm jusqu'à p = 0 ("construction du système de Clapeyron") permettent de conclure que le coefficient de dilatation que l'énergie volumétrique  $v_0 p_0$  diminue, de manière que leur produit ("constante caractéristique spécifique" des gaz)

$$R_{g} = v_{0} p_{0} \alpha$$

présente dans l'intervalle considéré des variations tout à fait négligeables. On peut éviter l'une des deux extrapolations usuelles et calculer la température du point de congélation normal pour l'échelle de Kelvin  $\Psi_{a}$  au moyen de l'équation

$$vp - R \psi = p \{ 0, 0_2 297 - 0, 0_5 110 (\psi - 273) \},$$

en faisant dans ce cas seulement l'extrapolation de l'énergie volumétrique  $v_0 p_0$ . C'est ainsi qu'on a calculé la valeur  $273,21_5$  comme valeur minimum pour  $\psi_0$  et 0,0036601 comme valeur maximum pour  $\beta_{id} = \alpha_{id} = \frac{I}{\psi_0}$  dans ,,le système de Clapeyron", c'est-à-dire à l'état de raréfaction extrême, défini par les lois de Boyle-Mariotte et Gay-Lussac-Charles et la condition  $C_v = f(t)$ .

La notion de "gaz parfait", ou pour s'exprimer plus exactement le "système de Clapeyron"<sup>1</sup>) devient indispensable pour chaque manière de calculer l'échelle thermodynamique absolue  $\Psi$ .

<sup>1</sup>) C'est-à-dire l'état de raréfaction maximum (p = o), pour lequel l'équation de Clapeyron (E. Clapeyron, Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, Journ. d. l'Ecole R. Polytechnique, 14, 153, 1834):

$$vp = RT$$
 ( $R = v_0 p_0 \beta_{id}$ ,  $T = t + \frac{1}{\beta_{id}}$  et  $\beta_{id} = \alpha_{id} = const$ )

est rigoureusement exacte. Nous admettons ici que le coefficient isochorique de pression  $\beta_{4d}$  est une constante calculée d'après les données expérimentales pour des gaz réels, et la chaleur spécifique sous le volume constant  $c_v$  dépend seulement de la température t. Le Bureau International des Poids et Mesures à Paris a admis le thermomètre à gaz à volume constant comme étalon normal; d'accord avec lui le zéro absolu de l'échelle thermodynamique de Kelvin  $\psi$  est défini sur l'échelle empirique centésimale t par la valeur  $t_o = -\frac{\psi_o}{\rho_{id}} = -\frac{I}{\rho_{id}}$ . La définition précédente du système de Clapeyron embrasse la notion usuelle de gaz parfait. En effet, on a que, dans l'équation générale

$$\left(\frac{\partial Cv}{\partial v}\right)_{t} = A \psi \left(\frac{\partial^{2} p}{\partial t^{2}}\right)_{v} \frac{dt}{d\psi} + A \psi \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v} \frac{d^{2}t}{d\psi^{2}} \frac{d\Psi}{dt}.$$
 (a)

pour le système de Clapeyron, le membre gauche disparaît,  $\left( \begin{pmatrix} \partial C_v \\ \partial v \end{pmatrix}_t = o \right)$ et le premier terme du membre droit s'annule aussi, car  $\beta_{id} = const$ , c'est-à-dire

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\Big|_{v} = \frac{\partial}{\partial t} \left( p_0 \ \beta id \right) = 0.$$

D'après l'équation (a) on a finalement  $\frac{d^2 t}{d\psi^2} = o$  et nous pouvons conclure que les températures, absolue  $\psi$  et empirique t, sont liées entre elles par une fonction linéaire. Par conséquent, pour la chaleur spécifique  $C_p$  on a simplement.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial \phi}\right)_t = -A \psi \left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p \frac{dt}{d\psi}$$
(b)

L'équation de Clapeyron vp = RT permet de constater que pour le système de Clapeyron  $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{R}{p}$  et  $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p = o$ ; alors au moyen de l'équation (b) nous trouvons que dans ce cas la chaleur spécifique sous la pression constante  $C_p$ peut dépendre, comme  $C_v$ , seulement de la température t, tandis que l'expression

peut dependre, comme  $C_v$ , seulement de la temperature *t*, tandis que l'expression  $a = \frac{r}{v_o} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$  fait voir que pour le système de Clapeyron, de même que pour un gaz parfait, le coefficient de dilatation  $a_{id}$  a une valeur constante, égale à  $\beta_{id}$ .

Par conséquent on a  $T = t + \frac{1}{\alpha_{id}}$ ,  $R = v_0 p_0 a_{id}$  etc. et c'est pourqui les expérimentateurs s'occupent surtout de la chaleur spécifique sous la pression constante  $C_p$  et du coefficient  $\alpha$ , car ceci offre quelquefois des avantages pratiques.

Des déterminations exactes des coefficients  $\beta_{in}$  et  $\alpha_{in}$  du système de Clapeyron sont nécessaires surtout pour les méthodes que nous appellerons "méthodes d'extrapolation", dans lesquelles on calcule  $\psi_{a}$  d'après l'équation

$$\psi_o = \frac{I}{\frac{\beta}{p}} = \frac{I}{\alpha_{p \succ o}} \tag{1}$$

Dans ce cas on fait l'extrapolation, en partant des valeurs expérimentales de  $\beta$  et  $\alpha$ , jusqu'à la pression p = o, en posant

$$\beta_{p \succ o} = \beta_{id}$$
 et  $\alpha_{p \succ o} = \alpha_{ia}$ 

-

8

= 1

2

e,

-

F

h

ę

2

La "construction du système de Clapeyron", c'est-à-dire la recherche des valeurs limites  $p_{ad}$  et de l'énergie volumétrique  $(v_0 p_0)_{p \ge 0}$ , qui caractérisent la raréfaction limite des gaz (p=0), se fait généralement au moyen des deux extrapolations suivantes.

La première sert pour obtenir la valeur extrême de l'énergie volumétrique  $v_0 p_0$ , la seconde, tout à fait indépendante de la première, donne les valeurs  $a_{id}$  et  $\beta_{id}$ .

Dans ces deux cas nous extrapolons, jusqu'à la pression p=o, des valeurs, que nous avons déterminées pour des gaz réels, dans les conditions à peu près normales, c'est-à-dire sous la pression de 760 mm Hg (ou bien 1000 mm Hg) et à la température de 0° C (ou bien 20° C).

On peut, d'ailleurs, pour faire la construction du système de Clapeyron, éviter l'extrapolation des coefficients  $\beta$  et u et calculer leurs valeurs limites  $\beta_{id} = a_{id} = \frac{1}{\psi_0}$  d'après la valeur de la température thermodynamique absolue  $\psi_0$ , tout à fait indépendamment de l'équation (I), en faisant seulement l'extrapolation de l'énergie volumétrique  $v\phi$  jusqu'à  $\phi = 0$ .

En effet, dans l'intervalle de p=i atm jusqu'à p=o, au moins pour quelques gaz, la "constante caractéristique (spécifique) des gaz réels"

$$R_{g} = \frac{p_{OC}}{\gamma_{OC, p}} \alpha_{OC, p} = (v_{OC} \cdot p_{OC}) \alpha_{OC, p}$$
(2)

pour température constante  $t = 0^{\circ} C$  présente une variation plus lente que celle qu'on trouve pour l'énergie volumétrique  $v_{orc} p_{orc}$  et le coefficient a séparément.<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>) En effet, pour plusieurs gaz l'énergie volumétrique vp diminne, dans l'intervalle de p = 1 atm à p = 0, en même temps que la pression p, tandis que le coefficient a augmente (Voir p. ex. Int. Crit. Tables, 3, 3, 1928).

Ceci est une raison pour transformer la formule avec  $\beta$  en une formule avec  $\alpha$ , en appliquant la méthode qui suit, parce qu'on sait que l'expression  $R_g = v_0 \dot{p}_0 \beta_{\sigma'e,p}$  varie plus rapidement que  $\sigma p$  et  $\beta$  separément;

$$\left\{\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right\}_{t} \text{ ainsi que } \left(\frac{\partial\beta}{\partial p}\right)_{t}$$

ont dans l'intervalle de pressions considéré le même signe.

28

Cette circonstance est très claire dans le cas de l'hélium, pour lequel nous avons, dans l'intervalle de pression précédent, très exactement

$$(R_{He})_{O^0C, p = 1 \text{-} atm} = (R_{He})_{O^0C, p = o} = R_{He} = \text{const.}$$
 (3)

La température mesurée à l'échelle du système de Clapeyron T, ou, simplement, "l'échelle Clapeyron", est liée avec la température empirique t par l'équation

$$T = t + \frac{I}{\beta_{id}} = t + \frac{I}{\alpha_{id}} \tag{4}$$

D'après la seconde loi de la thermodynamique la température K elvin  $\psi$  est identique avec celle de l'échelle de Clapeyron T, <sup>1</sup>) d'où

$$\psi = T$$

tandis qu'un gaz réel très raréfié s'approche finalement du système de Clapeyron. Nous avons donc pour He(p=o)

$$(vp)_{p=o} = R_{He} T = R_{He} \psi,$$
 (5)

ou, pour  $t = o^{0} C$ , et p = o,

$$(v_{O^{0}C} \cdot \dot{p}_{O^{0}C}) = R_{He} \psi_{0}$$
(5')

L'expérience <sup>2</sup>) donne l'écart de l'énergie volumétrique vp de la valeur idéale  $R\psi$  au cinquième chiffre inclusivement près, pour He, exprimé par l'équation suivante <sup>3</sup>)

$$vp - R_{He} \psi = p \{ 0, 0_2 297 - 0, 0_5 II0 (\psi - 273) \},$$
 (6)

d'où, pour  $p = p_0 = 1$  atm = 10332,6  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$  et  $t = 0^0 C$ ,

$$(v_0 \, p_0) - R_{He} \, \psi_0 = 0,00297 \, p_0, \tag{7}$$

en désignant partout par l'index "o" les valeurs des paramètres pour le point de congélation normal et en tenant compte de ce qu'à la tempé-

<sup>5</sup>) Cette équation peut être employée dans l'intervalle de température de  $O^0 C$  jusqu'à 500° C et l'intervalle de pression de p=0 jusqu'à 100 atm.

<sup>1)</sup> W. Jacyna (Jacyno), ZS. f. Phys., 51, 292, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) L. Holborn u. Otto, ZS. f. Phys., 10, 367, 1922; 23, 77, et 30, 320, 1924; 33, 1, 1925; 38, 359, 1926. Bridgman, Proc. of the Nat. Acad. of Sc., (Washington) 9, 370, 1923; Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas, 42, 568, 1923; Penning a. Onnes, Arch. néerl. d. sc. ex. et nat. (Ser. III A), Sc. ex., 7, 166, 1924; Comm. of the phys. Labor. of the Univ. of Leiden, Nr. 165c, 1923; Baks a. Onnes, ibid, Nr. 170a, 1924; Nr. 170b, 1924 et Proc. of the Fourth Int. Congress of Refrigeration I, 81a, 189a, 1924.

rature  $t = 0^{\circ} C$  le terme contenant  $\psi$ , inclus dans le parenthèse intérieure de l'équation (6), est une quantité négligeable.

On aura donc d'après les deux équations précédentes (7) et (5')

$$(v_0 \, p_0) - (v_0 \, p_0) = -0,00297 \, p_0 \,.$$
 (8)

D'ailleurs, de l'équation (2) on tire à condition que  $p = p_0 = 1$  atm,

 $(\phi_0 v_0)_{p=1 \text{ atm}} = \frac{R_{Hs}}{\alpha_{0^0 C \ 1 \text{ atm}}} \, .$ 

d'où, après avoir fait la substitution dans l'équation (8), et en comparant le résultat avec l'équation (5'), nous déduisons

$$R_{He} \psi_{\theta} - \frac{R_{He}}{\alpha_{0^{0}C, \ 1 \ atm}} = -0,00297 \ \dot{p}_{\theta} \tag{9}$$

et

$$\mu_0 = \frac{I}{\alpha_{0^0 C, \, 1 \, atm}} - \frac{0.00297 \, \dot{p}_0}{R_{He}^*} \,. \tag{10}$$

En posant ici, d'après les expériences de Henning et Heuse, <sup>1</sup>) Chappuis, <sup>2</sup>) Berthelot<sup>3</sup>) et d'autres, comme exemple pour *He*,

 $\alpha_{0^{\circ}C, 1 atm} = 0,0036582,$ 

et d'après celles de Baxter<sup>4</sup>)

$$\gamma_{0^{\circ}C, 1 atm} = 0, 17845$$

on aura d'abord

$$R_{He} = v_0 p_0 \alpha_{0^0 C, 1 \text{ alm}} = 2II,82 \left(\frac{m kg}{*C}\right);$$

ensuite l'équation (10) donnera

$$\psi_0 = \frac{I}{0.0036582} - \frac{0.00297.10332.6}{211.82} = 273.36 - 0.14_5 = 273.21_5$$

et enfin on trouve

$$\beta_{id} = \alpha_{id} = \frac{I}{273,2I_5} = 0,003660I,$$

sans avoir recours à l'extrapolation des valeurs pour  $\beta$  et  $\alpha$ . L'extrapolation de l'énergie volumétrique  $v \phi$  est évidemment inévitable pour établir

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) F. Henning u. W. Heuse, ZS. f. Phys., 5, 285, 1921, v. a. L. Holborn et J. Otto, l. c.

<sup>2)</sup> P. Chappuis, Trav. et Mém. de Bureau int., 6, 1888 et 16, 1914.

<sup>8)</sup> D. Berthelot, ibid., 13, 1907.

<sup>4)</sup> G. P. Baxter, Proc. Nat. Acad. Sc., (Washington) 11, 213, 1925.

l'équation (6). A mesure que les gaz réels sont raréfiés, leurs écarts du système de Clapeyron diminuent. On sait, que pour les températures plus élevées que le point de Boyle  $t_B$ 

$$\left\{\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right\}_{t} > O(t > t_{B}).$$

Il faut donc s'attendre à ce que pour l'hélium, dont le point de B o y l e  $t_B$  se trouve à  $t_B \cong -250 \, {}^{o}C$  environ, l'inclinaison moyenne de l'isothèrme dans le diagramme (p, vp), dans l'intervalle de pression considéré (de I atm jusqu'à o) soit un peu moindre que 0,00297.

Ainsi 273,21<sub>5</sub> est le limite de la valeur minimum approximative de  $\psi_0$ , tandis que 0,0036601 est un maximum de toutes les valeurs approximatives des coefficients  $\beta_{id}$  et  $a_{id}$  du système de Clapeyron.

Leningrad, 1932-1933.

Manuscrit reçu le 2 janvier 1934.
V. Njegovan.

# Über innere Thermodynamik.

Zusammenfassung.

Bei der Erwärmung eines Körpers vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T ist neben dem Wärmeinhalt  $\int_{6}^{T} C dT$  noch der "innere Effekt"  $\int_{0}^{G} T dC$  zu berücksichtigen. Es ist eine Energiegrösse, welche den Charakter der latenten Wärme hat und ihren Ursprung im inneren, thermodynamisch unbestimmbaren, Energiegehalt des Körpers hat. Durch das Erscheinen des inneren Effektes ändert sich der gesamte Energiegehalt des Körpers nur qualitativ, nicht aber quantitativ. Da diese Grösse den Charakter einer latenten Wärme hat, so hat ihre Entropie die Form  $\frac{1}{T} \int_{0}^{G} T dC$ . Führt man diese neue Energieart in die Verdampfungsgleichung und in die Affinitätsgleichung ein, so können die scheinbaren Abweichungen vom N ern st schen Theorem leicht rein phänomenologisch erklärt werden. Die Entropie des inneren Effektes ist für einen und denselben Körper bei derselben Temperatur unabhängig von seinem Aggregatzustande, sowie auch von der allotropen Modifikation; sie ist offenbar identisch mit der sog. Kerndrallentropie.

Zum Schlusse wird versucht, eine rein thermodynamische Deutung der chemischen Konstante zu geben.

Die Entropie eines Systems wird durch folgendes allgemeine Integral dargestellt

$$\int \frac{\delta Q}{T} + const.$$

wo const. die Integrationskonstante bedeutet, welche aber nicht rein thermodynamisch, d. h. auf Grund der ersten zwei Hauptsätze definiert werden kann. Vor dem Aufstellen des Nernstschen Theorems kümmerte sich die Thermodynamik überhaupt nicht um die absolute Grösse der Entropie, da sie ohnehin nur mit Entropiedifferenzen operierte. Dabei, berief man sich immer auf die analoge Behandlung der Energie, wo auch nur die Differenzen in Betracht kommen. Man vergass aber, dass die Entropie nicht die Dimension einer Energie hat, sondern eher eines Energiefaktors, analog wie Temperatur, Druck, Volumen usw., bei denen nur mit absoluten Grössen gerechnet wird.

Nachdem aber Planck seine Fassung des Nernstschen Theorems aufstellte, konnte man auch von der absoluten Grösse der Entropie reden. Dabei setzte man voraus, dass das Entropieintegral eine Konstante haben muss, welche unter Umständen auch den Wert Null annehmen kann. Wir lernen heute, dass diese Konstante für feste Stoffe den Wert Null hat, während sie für Gase den Wert  $iR + C_p^o$  hat, wo *i* die sog. chemische Konstante bedeutet.

Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft ist es aber schwer rein phänomenologisch zu erklären, warum diese Konstante bei festen Stoffen den Wert Null hat und warum sie bei Gasen auf einmal als eine ganz bedeutende reelle Grösse auftaucht?

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir zuerst bemerken, dass, wenn die Entropiekonstante der Gase einen bestimmten Wert hat, sie auch die Dimension einer Entropie haben muss. Wenn aber die Entropie im engeren Sinne ihren Ursprung in der von aussen zugeführten Wärme Q hat, so kann die "Konstante" sicherlich nicht ihren Ursprung in derselben Energiemenge haben. Die ganze von aussen zugeführte Wärmemenge Q ist im Integral  $\int \frac{\delta Q}{T}$  enthalten und für die Integrationskonstante bleibt gar nichts übrig.

Das Paradox liegt eben darin, dass wir diesen Addend zur Entropie ganz willkürlich als eine Konstante betrachten; das ist aber nur eine mathematische Voraussetzung, die durchaus unbewiesen dasteht.

Wir wollen diesen Entropiesummand, welchen wir von nun an mit  $S^*$  bezeichnen werden, zuerst als eine Temperaturfunktion betrachten, und wir schreiben unsere Entropiegleichung

$$\mathfrak{S} = \int \frac{\delta Q}{T} + S' = S + S',\tag{I}$$

wo uns S eben diese unsere Auffassung andeuten soll.

Differenzieren wir die Gl. (1) so erhalten wir:

$$d \mathfrak{S} = \frac{\delta Q}{T} + dS' = dS + dS',$$

oder nach dem Übergang zur Energiegleichung:

 $T d \mathfrak{S} = \delta Q + T d S' = \delta \mathfrak{Q} + \delta Q'.$ <sup>(2)</sup>

Wir sehen, dass wir jetzt auch in der Energiegleichung eine neue Energiegrösse bekommen haben, welche aber nicht in der äusseren Wärmequelle ihren Ursprung hat. Der Ursprung dieser Energie kann nur im Innern des Körpers selbst liegen ("innere Energiequelle").

Diese Behauptung wollen wir etwas näher begründen 1).

Der Wärmeinhalt eines Gases, das unter konstantem Drucke vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T erwärmt wird, ist durch den Ausdruck:

$$Q = C_p^{\theta} T + \int_{\theta}^{T} \dot{C}_p' d T$$

gegeben, wo $C_p^*$  den temperaturabhängigen Anteil der spezifischen Warme bedeutet.

Es entsteht zuerst die Frage, welchen physikalischen Sinn die Grösse

$$\int_{0}^{C'_{p}} TdC'_{p}$$

hat.

2

bi

8

2

2

ų,

1

ĥ

ik.

la.

2

4

2

in,

幸

28

11

团

Wir wissen, dass sich die spezifische Wärme des Gases mit der Temperatur ändert. Translatorische, rotatorische, oszillatorische Bewegungen, Kern- und Elektronendrall, Ionisation und eventuelle andere Erscheinungen können die Ursachen dieser Veränderlichkeit sein. Alle diese Erscheinungen haben das Gemeinsame, dass hier gelegentlich Krafte zur Geltung kommen, welche sich vorher nach aussen gar nicht bemerkbar gemacht haben. Sobald aber im Laufe der Wärmezufuhr von aussen und des damit verbundenen Temperaturzuwachses, eine von diesen Erscheinungen auftritt, kommt ein Zuwachs der spezifischen Warme zum Vorschein. Dieser Zuwachs hat den Charakter latenter Wärme.

Während also  $\int_{0}^{T} C'_{p} dT$  uns die Zunahme der inneren Energie auf Kosten der von aussen zugeführten Wärme darstellt, so zeigt uns  $\int_{-\infty}^{C_p^*} T dC_p^*$ 

die Zunahme des latenten Anteils der gesamten aktiven inneren Energie an. Diese Zunahme geht auf Kosten der thermodynamisch unbestimmbaren grossen Mengen des inaktiven Energiegehaltes des Körpers, welcher sich sonst durch nichts nach aussen kundgibt. Der ganze Energiegehalt des Körpers hat sich also durch das Er-

scheinen der Grösse  $\int_{-\infty}^{C'_p} TdC'_p$  nur qualitativ, nicht aber quan-

<sup>1)</sup> V. Njegovan, Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie, 5, 415, 424, 1933; daselbst ist auch die ältere Literatur angegeben.

titativ geändert. Wir wollen diese bisher übersehene Energieart als inneren Effekt bezeichnen.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für feste Stoffe machen.

Den flüssigen Zustand wollen wir vorläufig ganz ausser Acht lassen, da hier der vollständige Verlauf der spezifischen Wärmen bis zum absolutem Nullpunkt fast vollständig unbekannt ist und im Zusammenhang damit es auch noch unentschieden geblieben ist, inwiefern auch hier der Nernst sche Satz gültig ist.

Wir wollen zuerst die festen Körper weiter betrachten, da hier der Verlauf der spezifischen Wärmen einfacher ist, weil sie beim absoluten Nullpunkt verschwinden.

Erwärmen wir graues Zinn vom absoluten Nullpunkt bis zur Umwandlungstemperatur, so ist der Wärmeinhalt:

$$Q_{gr} = \int_{0}^{T_{u}} C_{gr} dT, \qquad (3)$$

während der entsprechende innere Effekt gleich

$$Q'_{gr} = \int_{0}^{C_{gr, u}} TdC_{gr}$$

ist.

Die gesamte Zunahme der aktiven inneren Energie des grauen Zinns ist somit:

$$D_{gr} = Q_{gr} + Q'_{gr} = \int_{0}^{T_{u}} dT + \int_{0}^{C_{gr,w}} dT dC_{gr}.$$
 (4)

Unsere Auffassung muss natürlich auch auf den Kirchhoffschen Satz übertragen werden. An Stelle von:

$$U = U_{o} + \int_{o}^{T_{u}} C_{w} dT - \int_{o}^{T_{u}} C_{gr} dT, \qquad (5)$$

müssen wir also schreiben

$$\mathfrak{U} = U_{\theta} + \int_{\theta}^{T_{u}} C_{u} dT - \int_{\theta}^{T_{u}} C_{gr} dT + \int_{\theta}^{C_{w,u}} T dC_{w} - \int_{\theta}^{C_{gr,u}} T dC_{gr}.$$
(6)

Bezugnehmend auf diesen Satz, müssen wir für den Wärmeinhalt des weissen Zinns schreiben:

$$Q_w = \int_0^{T_u} C_{gr} \, dT + \int_0^{T_u} C_w \, dT - \int_0^{T_u} C_{gr} \, dT + U_0 = \int_0^{T_u} C_w \, dT + U_0 \quad (7)$$

und für die gesamte aktive Energie erhalten wir

$$\Omega_{\omega} = \int_{0}^{T_{w}} C_{\omega} dT + \int_{0}^{C_{w,w}} C_{\omega} + U_{0}.$$
 (8)

Wir erinnern hier an die Beziehung:

$$CT = \int_{o}^{T} CdT + \int_{o}^{C} TdC, \qquad (9)$$

welche für die gesamte aktive innere Energie-gültig ist, wobei C offenbar den Extensitätsfaktor dieser Energie darstellt.

Da es sich hier und in der Folge um die spezifischen Warmen bei konstantem Druck handelt, so besteht diese gesamte aktive Energie des Körpers aus einem rein kalorischem Teil und einem Teil, der mechanische Arbeit andeutet. Bei konstantem Volumen ist diese Energiegrösse von rein kalorischem Charakter.

Wenn wir jetzt auf die Entropie übergehen, so haben wir für graues Zinn:

$$S_{gr} = \int_{0}^{T_{u}} C_{gr} \frac{dT}{T}.$$
 (10)

bzw.

8-

$$\mathfrak{S}_{gr} = \int_{0}^{T_{u}} \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \int_{0}^{C_{gr}, u} T dC_{gr} \tag{11}$$

Die Form der Entropie des inneren Effektes  $\frac{1}{T}\int_{a}^{C_{gr}} T dC_{gr}$  folgt aus der Tatsache, dass der innere Effekt den Charakter latenter Wärme hat, welche als solche keine Temperaturänderung hervorruft.

Für die Entropie des weissen Zinns haben wir:

$$S_w = \int_a^{T_w} \frac{dT}{T},$$
 (12)

bzw.

$$\mathfrak{S}_{w} = \int_{\theta}^{T_{w}} \frac{dT}{T} + \int_{\theta}^{C_{w,w}} T dC_{w}, \tag{13}$$

wobei bemerkt werden soll, dass  $U_{\theta}$  nicht in der Entropie mit inbegriffen ist, da beim absolutem Nullpunkt die ganze Wärmetönung als freie Energie  $(F_{\theta})$  auftritt und keine Wirkung auf die Entropiegrösse ausüben kann. Aus den Gleichungen (II), (I3) ersieht man gleich, dass bei festen Stoffen auch die Entropie des inneren Effektes beim absoluten Nullpunkt verschwindet, was vollständig im Einklang mit dem Nernstschen Theorem ist. Die Entropien des inneren Effektes können für manche feste Stoffe, z. B. aus den Miething schen Tabellen berechnet werden. So findet man nach unserer Gl. (9) den Wert bei  $298,1^{\circ}$  (oder richtiger bei 300) abs. für:

$$C_{diam} = I,07; C_{gr} = I,23; Mg = I,71; Al = 2,14; Si_{krist_{a}} = 2,33; S_{rh} = I,93;$$
  
 $S_{mon} = 2,03; Ca = I,49; Fe = 2,62; Cu = I,87; Zn = I,53$  usw.,

welche Werte den entsprechenden Entropien hinzuaddieren wären. Diese Korrektion beeinflusst auch die entsprechenden freien Energien.

Wir können nämlich unsere Überlegungen jetzt auch auf die Helmholtzsche Gleichung übertragen und schreiben:

$$\mathfrak{F} = -T \int_{0}^{T} \frac{\mathfrak{U}}{T^{2}} dT = -T \int_{0}^{T} \frac{U}{T^{2}} dT - T \int_{0}^{T} \frac{U'}{T^{2}} dT = -T \int_{0}^{T} \frac{dT}{T^{2}} \int_{0}^{T} (C_{w} - C_{gr}) dT + \int_{0}^{C_{w}, v} dC_{w} - \int_{0}^{C_{gr}, u} dC_{gr}, \quad (14)$$

oder wir schreiben:

$$F + F' = U + U' + T (S + S'),$$
(14a)  
$$\mathfrak{F} = \mathfrak{U} + T \mathfrak{S},$$

wo U die Wärmetönung und U' den entsprechenden inneren Effekt bedeuten. F bedeutet den Anteil der freien Energie, welcher in ursächlichem Zusammenhange mit der Wärmetönung steht, während F' den auf dem inneren Effekt U' bezüglichen Anteil der freien Energie bedeutet.

Was die Grösse:

$$T \int_{0}^{T} \frac{U'}{T^2} dT = \int_{0}^{C_{w,u}} T dC_{w} - \int_{0}^{C_{gr,u}} T dC_{gr}.$$
 (15)

bei der Zinnumwandlung betrifft, können wir heute direkt keine sicheren Zahlen angeben, da den Messungen, welche an beiden Zinnmodifikationen bisher ausgeführt worden sind, keine Bedeutung zuerkannt werden kann<sup>1</sup>).

Aus den oben angeführten Beispielen ersehen wir, dass für beide Schwefelmodifikationen die Entropien der inneren Effekte fast gleich sind (1,93 und 2,03), insofern als die entsprechenden Messungen als verlässlich anzunehmen sind. In diesem Falle müsste somit der obige Ausdruck den Wert Null annehmen. Dasselbe gilt auch für U' so, dass für die allotrope Umwandlung des Schwefels  $\mathfrak{F}=F$  zu setzen wäre. Wir werden später sehen, dass dies nicht nur für allotrope Umwandlungen, sondern auch für Umwandlungen verschiedener Aggregatzustände ineinander gültig sein

<sup>1)</sup> E. Cohen und A. L. Th. Moesveldt, ZS, f. phys. Chem, 115, 158, 1933.

soll. Unsere Auffassung der Existenz des inneren Effektes beeinflusst somit in diesen Fällen nicht die zahlenmässige Grösse der freien Energie (der maximalen Arbeit). Wir dürfen dabei aber den oben angeführten Fall des Überganges Diamant-Graphit nicht unberücksichtigt lassen, wo diese Gleichheit offenbar nicht zutrifft, was vielleicht im Zusammenhang mit dem abnormen Verlauf der spezifischen Wärmen bei diesen Stoffen steht.

Bei Reaktionen zwischen verschiedenen Stoffen wird der Ausdruck (15) wohl einen von Null verschiedenen Wert annehmen.

Wenn wir jetzt zu den Gasen übergehen, so haben wir für den Warmeinhalt eines idealen Gases, bei eben beendeter Sublimation, den bekannten Ausdruck:

$$Q_{yas} = \int_{0}^{T_{s}} C_{f} d T + L_{0} + C_{p}^{0} T_{s} + \int_{0}^{T_{s}} C_{p}^{\prime} d T - \int_{0}^{T_{s}} C_{f} d T = 0$$
(16)

$$= C_{p}^{0} T_{s} + L_{0} + \int_{0}^{T_{s}} C_{p}' d T$$
 (16a)

und die entsprechende Entropie nach der eben beendeten Sublimation ist:

$$S_{gas} = \int_{a}^{T_{s}} \frac{dT}{T} + \frac{L_{0}}{T_{s}} + C_{p}^{0} + \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{T_{s}} C_{p}' dT - \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{T_{s}} C_{s} dT, \quad (17)$$

oder auch:

i.

き き き き き き

112

2

$$S_{gas} = C_p^0 \ln T + \int_0^{T_s} C_p' \frac{d T}{T} - R \ln p_s + S_p^0.$$
 (17a)

Wir setzen hier eine Sublimation voraus, um dem flüssigen Zustand auszuweichen.

Die Zunahme der gesamten aktiven inneren Energie wäre nach unseren Darlegungen:

$$\mathfrak{D}_{gas} = \int_{0}^{T_{s}} C_{f} dT + \int_{0}^{C_{f,s}} T dC_{f} + L_{0} + C_{p}^{0} T_{s} + \int_{0}^{T_{s}} C_{p}' dT - \int_{0}^{T_{s}} C_{f} dT + \int_{0}^{C_{p,s}} T dC_{p}' - \int_{0}^{C_{f,s}} T dC_{f} =$$
(18)

$$\mathfrak{D}_{gas} = C_p^0 T_s + \int_0^{T_s} C_p' dT + \int_0^{C'p,s} T dC_p' + L_0, \qquad (18a)$$

während für die Entropie in unserem erweitertem Sinne folgende Gleichung gültig ist:

V. NJEGOVAN

$$\mathfrak{S}_{gas} = \int_{0}^{T_{s}} C_{f} \frac{dT}{T} + \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{C_{f,s}} T dC_{f} + \frac{L_{\theta}}{T_{s}} + C_{p}^{\theta} + \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{T_{s}} C_{p}^{\prime} dT - \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{T_{s}} C_{f} dT + \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{C_{p,s}} T dC_{p}^{\prime} - \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{C_{f,s}} T dC_{f} = S_{gas} + \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{T_{s}} T dC_{p}^{\prime} =$$
(19)  
$$= \mathfrak{S}_{gas} = C_{p}^{\theta} lnT_{s} + \int_{0}^{T_{s}} \frac{dT}{T_{s}} - Rln \phi_{s} + S_{\theta}^{\theta} + \frac{I}{T_{s}} \int_{0}^{C_{p,s}} T dC_{p}^{\prime} =$$
(19a)

Wir wollen schliesslich unsere Überlegungen auch auf die Clapeyron-Clausius sche Gleichung übertragen. Wir erhalten<sup>1</sup>):

1

Jo

$$\log \phi = \frac{I}{2, 3R} \int_{0}^{T} \frac{L}{T^{2}} dT + \frac{I}{2, 3R} \int_{0}^{T} \frac{L'}{T^{2}} dT + i$$
$$= \frac{I}{2, 3R} \int_{0}^{T} \frac{L}{T^{2}} dT - \frac{I}{2, 3RT} \int_{0}^{C_{p}} T dC_{p} + \frac{I}{2, 3RT} \int_{0}^{C_{f}} T dC_{f} + i. \quad (20)$$

Indem wir setzen:

$$-\frac{I}{2,3RT}\int_{0}^{C_{p}} TdC_{p}' + \frac{I}{2,3RT}\int_{0}^{C_{f}} TdC_{f} = -i_{p} + i_{f}, \qquad (21)$$

erhalten wir:

$$\dot{i} = i - i_p + i_f, \tag{22}$$

Is Ja

wobei i die empirisch bestimmte Dampfdruck konstante bedeutet, welche A. Eucken mit  $j_p$  bezeichnet.

Beim Übergang von den Dampfgleichungen zu der Affinitätsgleichung verschwinden bekanntlich alle Glieder, welche sich auf die feste Phase beziehen, somit auch  $i_f$  und wir bekommen:

$$\Im = \Sigma n(i - i_p) = I - \Sigma n i_p, \tag{23}$$

wobei *i* die statistisch berechnete chemische Konstante bedeutet, welche A. Eucken mit  $j_k$  bezeichnet. Diese Gleichung (23) erklärt uns somit die von Eucken gefundene Diskrepanz zwischen experimentell gefundenen (3) und berechneten (1) Werten der Affinitätskonstante.<sup>2</sup>)

Wir können bekanntlich die Dampfdruckgleichung auch aus den Gleichungen für die Entropie der Gase ableiten. Aus unseren Gleichungen für die Entropie der Gase in erweiterter Fassung (19) und (19 a), welche

<sup>1)</sup> Vgl. Collection l. c. 424.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig, 1930, S. 159; ZS. phys. Chem. 110, 343, 1924; Phys. ZS., 30, 818, 1929; 31, 361, 1930.

wir mit den Gl. (20) und (22) kombinieren, bekommen wir unter Voraussetzung der strengen Gültigkeit des Nernstschen Satzes für die feste Phase:

$$i = \frac{S_p^0 - C_p^0}{2, 3R},$$

oder:

$$S_p^0 = 2,3 R i + C_p^0 = 2,3 Ri - 2,3 Ri_p + 2,3 Ri_f + C_p^0.$$
 (24)

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung (19 a) ein, so bekommen wir:

$$\mathfrak{S}_{qas} = C_p^{o} \ln T_s + \int_a^{T_s} \frac{dT}{T} - R \ln p + 2,3 R i + 2,3 R i_f + C_p^{o}.$$
(25)

Für Temperaturen oberhalb der Sublimationstemperatur nimmt die Gleichung schliesslich die Form an:

$$\mathfrak{S}_{gas} = C_{p}^{0} \ln T_{s} + \int_{0}^{T_{s}} \frac{dT}{T} - R \ln p + 2,3 R i + 2,3 R i_{f} + C_{p}^{0} + \frac{1}{T} \int_{T_{s}}^{T} T dC'_{p}. \quad (25')$$

Es liegt der Gedanke nahe, dass in den letzten Gleichungen das Glied  $2,3 R_f$  eine Entropiekonstante der festen Phase vortäuscht, welches Glied die von A. E u c k en gefundene Abweichung vom N e r n s t schen Theorem

bedeutet. Der Ausdruck 
$$\frac{I}{T} \int_{T_s}^T dC'_p$$
 kommt erst bei hohen Tempera-

turen zum Vorschein.

1

「山山

Da die Gleichungen (19a) und (25) denselben Wert liefern müssen, so folgt, dass:

$$i_{p} = i_{f}$$
 (20)

sein muss. Daraus folgt aber, dass die inneren Effekte der gasförmigen und der festen Phase, sowie auch ihre Entropien bei denselben Temperaturen (Sublimationstemperaturen) denselben Zahlenwert haben müssen. Da  $i_f$  in der Regel einen messbaren Wert hat, so muss auch  $i_p$  einen solchen haben, d. h. es ist bei niedrigen Temperaturen auch bei den Gasen ein Abfall der spezifischen Wärme zu erwarten (Entartung der Gase).

Wenn aber obige Gl. (26) richtig ist, so reduziert sich auch die Gl. (22) auf:

$$1 = i, \tag{27}$$

d. h. die Dampfdruckkonstante muss mit der chemischen Konstante zahlenmässig identisch sein, was im Einklang mit dem Wärmesatz ist. Da die Dampfdruckkonstante experimentell festgestellt wurde, so wäre die statistische Berechnung der chemischen Konstante einer Revision zu unterziehen, wobei auch der innere Effekt zu berücksichtigen wäre. Die Dampfdruckkonstante muss nach der Definition bekanntlich immer denselben Wert haben, ohne Rücksicht darauf, in welcher Form sich der kondensierte Bodenkörper befindet, somit muss:

$$i_{subl} = i_{verd}$$
, (28)

oder:

$$i_{subl} - i_{p,subl} + i_{f,subl} = i_{verd} - i_{p,verd} + i_{fl,verd}$$

sein.

Bei dem Schmelzpunkt, welcher gleichzeitig auch die höchste Sublimationstemperatur darstellt (vorausgesetzt, dass keine Überschreitungserscheinungen der festen Phase in das Flüssigkeitsgebiet stattfinden), wird:

sein und es ist:

 $i_{subl} + i_i = i_{verd} + i_{fl}$ 

1 n.subl = 1 p.verd

Da aber nicht nur die Dampfdruckkonstante, sondern auch die chemische Konstante im engeren Sinne vom Bodenkörper unabhängig sein muss, so ist auch:

$$i_{subl} = i_{verd}, \tag{29}$$

und es bleibt:

$$i_f = i_{fl.} \tag{30}$$

Ganz analog könnten wir ableiten, dass für zwei feste allotrope Modifikationen I und II:

$$i_{fI} = i_{fII}$$
 (31)

sein muss.

Daraus folgt, dass bei bestimmter Temperatur die inneren Effekte aller allotropen Modifikationen sowie aller Aggregatzustände eines und desselben Körpers gleich sein müssen, wie wir es schon oben andeuteten.

Infolge der Gl. (26) und (27) können wir die Gl. (23) auch folgendermassen schreiben:

$$\Im = \sum n \left( i - i_{t} \right) = \sum n \left( i - i_{t} \right). \tag{23a}$$

Zur Bestätigung der Gl. (23) und (23a) müssten für eine chemische Reaktion neben der experimentell gefundenen Dampfdruckkonstanten (i) noch die inneren Effekte entweder der kristallisierten oder der gasförmigen Phase (siehe Gl. 26) bekannt sein. Die Kenntnis dieser inneren Effekte ist gebunden an die Kenntnis des vollständigen Verlaufes der spezifischen Wärmen vom absoluten Nullpunkt an bis zum normalen Schmelzpunkt. (h)

ė

22

16

81

0 (1)

181

ekte

ha

Die Entropie des inneren Effektes bei kristallisierten Gasen kann für entsprechende Schmelzpunkte, auf Grund der vorhandenen Messungen<sup>4</sup>) berechnet werden. Von dem Produkte aus der absoluten Temperatur und entsprechender spezifischen Wärme (gesamte aktive innere Energie) wird der entsprechende Wärmeinhalt (die von aussen zugeführte Wärmemenge) abgezogen und der Rest (innerer Effekt) durch die Schmelztemperatur dividiert. In einigen Fällen muss der innere Effekt direkt graphisch ermittelt werden ( $NH_3$ ,  $N_2O$  und  $H_2$ -para). Analog kann auch bei festen Körpern auf Grund vorhandener Messungen die Entropie des inneren Effektes bei 300<sup>o</sup> abs. berechnet werden.

Aus der beiliegenden Tabelle ersieht man, dass für einige Metalle (Na, K, Pb) die Entropien der inneren Effekte fast identisch sind mit der Differenz zwischen berechneten und gefundenen Entropiewerten. Beim Graphit ist die Entropie des inneren Effektes sehr nahe der Euckenschen Grösse *Rln2*. Bei Gasen in engerem Sinne sehen wir bei  $N_2O$  und  $N_2$  gute Übereinstimmung mit dem sog. Kernanteil (Kerndrallentropie), bei  $H_2$ -para,  $CO_2$ , CO und NO ist diese Übereinstimmung weniger gut, während bei  $O_2$ ,  $H_2$ -orto,  $H_2O$ , HCN,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$  und  $Cl_2$  noch kein genügendes experimentelles Material vorliegt.

Zum Schluss wollen wir versuchen, auf Grund unserer obigen Ausführungen auch eine rein thermodynamische Deutung der chemischen Konstante zu geben.

Aus Gl. (17) und (19) folgt für  $T = 1^{\circ}$  abs. und p = 1 atm.:

$$S_{p}^{0} = L_{0} + C_{p}^{0}. \tag{32}$$

Aus den Gl. (25) und (25') folgt wieder:

$$S_{p}^{0} = 2, \, 3 \, Ri + C_{p}^{0}.$$
 (32a)

Daraus könnte man auf den ersten Blick schliessen, dass:

$$L_{0} = 2, 3 Ri$$

sein müsste, was offenbar nicht richtig ist. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass beide Ausdrücke (32) und (32a) nur eine konventionelle Form der Entropiekonstante darstellen. Wir setzen dabei die Existenzmöglichkeit des gasförmigen Zustandes bei  $T = 1^{\circ}$  abs. und p = 1 atm. voraus, was offenbar nicht zutrifft.

<sup>1)</sup> H. Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Warmeinhalts tester Körper, Halle a/S, 1920; F. Simon, M. Mendelsohn und M. Ruhemann, ZS. f. phys. Chem. B 14, 125, 1931; J. O. Clayton and W. F. Giauque, Journ. Am. Chem. Soc. 54, 2610, 1932; K. Clusius, ZS. f. Elektroch., 39, 598, 1933; F. Simon und W. Zeidler, ZS. f. phys. Chem., 123, 383, 1926; K. Clusius, ZS. f. phys. Chem. B3, 41, 1929.

Substanz	Schmelz- punkt	2,3 Ri <sub>f</sub>	Kernanteil, bezw. $S_{teob.} - S_{gef.}$	Lite- ratur
O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (gew.) H <sub>2</sub> (para) H <sub>2</sub> (ortho) H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> CO N <sub>2</sub> O HCN C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> NO Cl <sub>2</sub> C graph Na K Pb Hg	54, 1 <sup>f</sup> 13,88 ,, 273, 1 200,5 67,3 182,4 	1,4 $1,0$ $$	$\begin{array}{rcl} -& -& -& -& -& -& -& -& -& -& -& -& -& $	1), 2) 1) 1) 3) 3) 3) 3) 3) 3) 3) 3) 3) 3

Tabelle

Auch in diesem Falle kann uns die innere Thermodynamik glatt eine Erklärung liefern. Wir wissen, dass die Dampfdruckkonstante bisher nicht rein phänomenologisch definiert werden konnte. Wir wollen aber jetzt

<sup>1</sup>) T. E. Stern, Proc. Roy. Soc. London, (A), 130, 367, 1931, cit. n. Phys. Ber. 12 II, 1791, 1931; D. Mac Gillavry, Phys. Rev. (2), 36, 1398, 1930, cit. n. Phys. Ber. 121, 273, 1930.

2) W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 4822, 1930.

<sup>3</sup>) R. M. Badger and Sho-Chow Woo, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 3529, 1932.

<sup>4</sup>) T. E. Stern, Proc. Roy. Soc. London, (A) 131, 339, 1931, cit. n. Phys. Ber. 12 II, 1791, 1931.

 $^{5)}$  W. F. Giauque and J. O. Clayton, Journ. Amer. Chem. Soc. 55,  $4^{8}75,\ 1933.$ 

<sup>6</sup>) H. L. Johnston and W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3194, 1929.

<sup>7</sup>) W. M. D. Bryant, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 3014, 1932; D. P. Mac Dougall, Phys. Rev. (2) 38, 2074, 1931, cit. n. Phys. Ber. 13 11, 2243, 1932.

<sup>8</sup>) W. H. Rodebush, Proc. Nat. Acad. Amer., 13, 185, 1927, cit. n. Phys. Ber. 11 I, 281, 1930.

9) A. Eucken, Phys. 2S. 30, 824, 1929.

zuerst annehmen, dass auch diese Grösse nicht absolut konstant ist, sie hat offenbar die Dimension  $\log \phi'$ , wobei  $\phi'$  den Teildruck des Sublimationsdruckes darstellt, welcher nicht seinen Ursprung in der von aussen zugeführten Sublimationswärme hat, er entsteht somit auf Rechnung des inneren inaktiven Energiegehaltes des Körpers. Dieser Teildruck  $\phi'$  ist als von der Temperatur abhängig zu betrachten.

Bei Anwendung der Gl. (20) auf die Temperatur T = I, bekommen wir:

$$\log p_0 = -\frac{L_0}{2, 3R} + \log \dot{p_0}, \tag{33}$$

wo  $p_0$  den Sublimationsdruck bei  $T = I^0$  bedeutet und  $p_0$  den Teil desselben, welcher dem inneren Effekt (bei T = I) zuzuschreiben ist.

Nach der Umformung und unter Voraussetzung von pv = RT haben wir:

$$L_{o} = -2.3 R \log p_{o} + 2.3 R \log p_{o}' = -\int_{o}^{P_{o}} v dp + \int_{o}^{P_{o}} v dp' = -F_{o} + F'_{o} = \mathfrak{F}.$$
 (34)

Beide Grössen auf der rechten Seite haben definitionsgemäss die Dimension der freien Energie.

Beachten wir die Gl. (16), (17) bezw. (18), (19), so sehen wir, dass das Gas bei der Sublimation bei T = I nur bei einem Druck  $\leq p_0$ , bestehen kann. Eine Voraussetzung von p = I atm., bei  $T = I^{\circ}$ , ist ganz ausgeschlossen.

Aus Gl. (34) folgt somit, dass wir für T = I und  $p = p_0$  an Stelle von Gl. (32) und (32 a):

$$\mathfrak{S}_{p}^{\theta} = \mathbf{2}, 3 R i - \mathbf{2}, 3 R \log p_{\theta} + C_{p}^{\theta}$$
  
= 2,3 R log  $p_{\theta}' - \mathbf{2}, 3 R \log p_{\theta} + C_{p}'' = F_{\theta}' - F_{\theta} + C_{p}''$  (35)

schreiben müssen.

13 B

me

a. Rr.

SX 2

32.7

2. 21

Die Ausdrücke  $F_{\theta}$  und  $F_{\theta}'$  sind unter Voraussetzung der idealen Gasgleichung abgeleitet worden. Sie werden ihre Dimension als freie Energie offenbar auch beim eventuellen Eintritt der Entartung, oder mit anderen Worten auch für den Fall; dass  $C_{p}^{\theta}$  abnimmt, behalten. Bei beendeter Entartung wird offenbar  $C_{p}^{\theta}$  gegen Null konvergieren. Die Differenz  $C_{p} - C_{v}$ , welche bei idealen Gasen den Wert R hat, wird folglich auch abnehmen und gegen Null konvergieren müssen. Es ist somit auch das Verschwinden von:

$$F_0 = 2,3 R \log p_0$$
  

$$F_0 = 2,3 R \log p_0,$$

beim absoluten Nullpunkt zu erwarten, wie das auch Nernst voraussagt.

Da wir voraussetzen, dass der Teildruck p', von der Temperatur abhängig ist, wird er bei der Sublimationstemperatur  $T_s$  und bei dem ent-

sprechendem Sublimationsdrucke  $p_s$  einen bestimmten (offenbar maximalen) Wert haben. Es ist sogar anzunehmen, dass dieser Wert auch oberhalb dieser Temperatur und dieses Druckes — idealen Gaszustand voraussetzend — unverändert bleiben wird.

Beim Sublimationsdruck  $p_s$ , bekommt der Ausdruck (35) die Form:

$$\mathfrak{S}_{p} = 2,3 \ R \ \log p \ ' - 2,3 \ R \ \log p_{s} + C'' \tag{36a}$$

und beim Atmosphärendruck (= 1 atm.) und entsprechender Temperatur hat er die Form:

$$\mathfrak{S}_{n-1} = 2,3 \operatorname{R} \log p_s' - 2,3 \operatorname{R} \log \mathfrak{1} + C_p'' = 2,3 \operatorname{R} i + C_p''$$
 (33a)

Wenn auch diese rein thermodynamische Interpretation der chemischen Konstante und damit auch der Entropie- und der Affinitätskonstante noch keinen Zahlenbeweis aufbringen kann, so gibt sie uns doch eine konkrete und übersichtliche Vorstellung vom Übergange der festen Phase in die gasförmige, was ohne die innere Thermodynamik nicht möglich ist.

Es soll schliesslich hier noch bemerkt werden, dass in vorliegendem Aufsatze einige Ausführungen aus meinen früheren Mitteilungen ergänzt und teilweise auch berichtigt worden sind.

Eingegangen am 29. Januar 1934.

Technische Fakultät, Zagreb, (Jugoslavien).

### V. Dolejsek.

# Sur une modification de la loi de Moseley."

Dans quelques travaux publiés avec mes collaborateurs nous avons étudié le degré d'exactitude de la loi de Moseley, et aussi la question s'il est possible de trouver empiriquement une modification de cette loi, qui exprimerait l'allure fonctionnelle pour le système périodique des éléments tout entier.

Je me propose de démontrer seulement la première forme de l'équation, telle qu'elle a été démontrée dans un des travaux que j'ai publiés avec M. K. Pestrecov,<sup>2</sup>) c'est-à-dire la forme

$$\frac{v}{R}=a+bN+cN^2+dN^3+eN^4;$$

Nous avons calculé l'allure de cette équation (N est le numéro atomique de l'élément, a, b, c, d, e des constantes empiriques) de telle sorte que la différence des valeurs mesurées et des valeurs calculées  $\Delta \frac{v}{R} = \frac{v}{R_{cal}} - \frac{v}{R_{lab}}$ comme fonction du numéro atomique, n'ait aucune allure systématiquement croissante ou décroissante. L'avantage de cette modification de la loi de M o s e l e y consiste en ceci qu'il devient possible d'augmenter la précision de l'étude de la courbe, en montrant graphiquement, a une échelle voulue, les différences entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées, qu'on ne pouvait atteindre auparavant se basant sur la loi de M o s e l e y, qui n'est pas tout à fait exacte.

J'ai montré la possibilité de suivre avec précision l'allure des valeurs des lignes et du niveau K, au moyen d'une équation du troisième degré

Conférence faite à Poznań, le 25 novembre 1933, au Colloquium de M. T. P ęc z al s k i.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) V. Dolejšek et K. Pestrecov, Comptes Rendus de l'Acad. des Sc., Paris, 188, 164, 1929, V. Dolejšek et K. Pestrecov, ZS. f. Phys., 53, 566, 1929.

pour les valeurs  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ .<sup>1</sup>) Au moyen de cette équation on peut représenter, dans les limites des erreurs d'observation, l'allure entière du niveau K, de telle façon que les différences entre les valeurs calculées et des valeurs mesurées n'aient aucune marche systématique dans le système périodique des éléments tout entier. La précision des mesures particulières a été facile à apprécier. La modification dont il est question est basée sur l'extension de la méthode appliquée dans le travail de MM. S i e g b a h n et D ol e j s e k<sup>a</sup>) dans lequel les auteurs ont contrôlé la variation des valeurs de  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$  de la ligne  $K_{\beta}$ , obtenues par des mesures exactes, pour les éléments des n<sup>0</sup> at. 19-29. On a démontré dans ce travail de même que dans les autres derniers travaux que nous avons publiés sur les autres lignes, aucune différence des valeurs mesurées et calculées de la ligne  $K_{\beta}$  ne dépasse pas la limite des erreurs d'observation.

Comme dans le travail présent il s'agit seulement de la détermination de la courbe pour un certain domaine et non pas pour le système périodique des éléments entier, il n'était pas possible de comparer le résultat obtenu avec les résultats théoriques de B o h r - C o s t e r qui donnent l'allure pour le système périodique entier. Dans le travail fait avec M. V a l o u c h <sup>3</sup>) sur la validité de la loi de M o s e l e y (c'est-à-dire s'occupant de l'examen des brusques différences irrégulières) nous avons montré tout en donnant quelques nouvelles mesures faites en plusieurs endroits du système périodique, que les valeurs mesurées ne sortent pas irrégulièrement de la limite des erreurs d'observation. Là où elles semblent dépasser la limite des erreurs d'observation possibles, il faut attribuer ceci à des erreurs d'observation plus grandes.

L'allure des valeurs du niveau K était approximativement donnée par l'allure de notre courbe. Les différences se sont manifestées (dans tout le système périodique) seulement comme de petites différences irrégulières, surtout pour des éléments plus légers. Avec M. Pestrecov nous avons effectué de nouvelles mesures, surtout pour les éléments légers, pour lesquels, comme on sait, les valeurs énergétiques des rayons X dépendent beaucoup de l'état chimique des éléments. Pour éliminer cette dépendance de l'allure du système périodique, nous avons mesuré les éléments nulvalents à l'état libre et solide. Par nos mesures nous avons complété celles de MM. Lindh, Coster de Mme Chamberlain et d'autres

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) V. Dolejšek, ZS. f. Phys., 46, 132, 1927; V. Dolejšek, Comptes Rendus de l'Acad. des Sc., Paris, 184, 964, 1927.

<sup>)</sup> M. Siegbahn et V. Dolejsek, ZS. f. Phys., 10, 159, 1922.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) V. Dolejšek et M. Valouch, Bulletin de l'Acad. des Sciences de Bohême, 47, 1928.

auteurs; nous avons surtout effectué des mesures au voisinage du numéro atomique 28, où pour le Zn il y avait une déviation notable de l'allure continue de la courbe. Cependant, nos mesures ont montré que l'allure des valeurs pour le même état chimique montre une certaine régularité, c'est-àdire une certaine variation périodique ou "continuité". On peut observer la régularité ainsi obtenue sur le graphique I. Sur ce graphique sont portées comme fonction du numéro atomique les différences entre les valeurs mesu-



rées et les valeurs calculées de notre courbe, déterminées pour tous les éléments du système périodique. Pour les éléments plus lourds nous n'avons pas pu établir de discontinuité brusque dépassant la limite des erreurs d'observation comme il avait d'abord semblé pour le Zn. Si pourtant, comme l'a montré M. K u n z l, <sup>1</sup>) au lieu d'éléments nulvalents nous étudions la courbe des éléments ayant la plus grande valence possible, nous voyons que c'est toujours au passage des éléments du groupe de la période zéro à ceux de la huitième période que se produit la discontinuité (causée par la discontinuité des valences).

Nous ne pouvons naturellement rien dire d'avance au sujet de la réalité de ces variations, qu'on peut observer sur le graphique r., car elles pour aient être dues à la différence entre la vraie courbe de la loi de M o s e l e y et nos courbes, calculées empiriquement. Cependant, lorsque nous étudions exactement l'allure du niveau K à l'aide de nos équations, nous voyons, qu'il existe plus de variations périodiques entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées, qu'on aurait pu attendre. De plus, on voit que les points  $\theta$ , (c'est-à-dire les différences nulles entre les valeurs calculées et mesurées) se trouvent pour les différents éléments à des endroits importants pour le système périodique. Il y a neuf points où les écarts sont nuls, on ne pourrait pas autrement expliquer les variations par le fait que la courbe empirique du quatrième degré que nous avons tracée forme avec la vraie courbe ces écarts. M. K. P e s t r e c o v<sup>2</sup>) s'est surtout occupé de cette question

<sup>1)</sup> V. Kunzl, Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles, Nr. 130, 1930; Collection 5, 214, 1932.

<sup>2)</sup> K. Pestrecov, Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles, Nr. 90, 1929.

dans son étude de l'allure des niveaux L et M. D'après ses résultats on voit qu'il est plus avantageux de choisir pour la détermination des coefficients de la courbe les valeurs des éléments du groupe zéro. (Il est nécessaire de prendre les valeurs interpolées de ces éléments au lieu des valeurs mesurées, parce que c'est dans le groupe zéro que se trouvent les gaz, les valeurs des autres éléments sont mesurées à l'état solide). La réalité physique de ces points zéro est exprimée par le fait que les éléments du huitième groupe, se comportent de la même manière que ceux du groupe zéro, c'est-à-dire tous les éléments de constitution stable. Cela veut dire que sur notre courbe du quatrième degré se trouvent neuf éléments du groupe zéro et du huitième groupe. Le groupe du platine forme une exception, car il ne coupe la courbe ni au niveau L ni au niveau M etc. (Pour le niveau K l'exactitude des mesures n'est pas suffisante pour permettre d'affirmer quoi que ce soit. Pourtant, il paraît qu'on y retrouverait le même résultat). Au contraire, à tous les niveaux on trouve sur la courbe le commencement des terres rares (élément du N° atomique 61 qui est aussi quelquefois classé dans le huitième groupe du système périodique).

Nous avons essayé avec M. P e s t r e c o v <sup>1</sup>) de mettre notre équation pour le niveau K (qui coupe les neuf éléments précités) sous la forme biquadratique analogue à la forme qui résulte de la correction relativiste pour la loi de M o s e l e y.

Si nous écrivons notre équation sous la forme suivante:

$$\nu/R = e(N-\delta)^4 + f(N-\gamma)^2 + a$$

et si nous la comparons à l'équation à demi théorique de M. Sommerfeld

$$\frac{v}{R} = \frac{a^2}{n^4} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) (N - d)^4 + \frac{1}{n^2} (N - \gamma)^2,$$

nous voyons que nous avons dans notre équation cinq constantes contre quatre dans l'équation de M. Sommerfeld. Si nous calculons comme cas particulier l'allure du niveau K, nous aurons, en nous servant de la constante relativiste de M. Sommerfeld:

$$\frac{v}{R} = \frac{a^2}{3 \cdot 76} \cdot (N + 15 \cdot 69)^4 + \frac{1}{1 \cdot 24} (N - 1 \cdot 57)^2 + 0 \cdot 35,$$

alors que théoriquement on a pour le niveau K.

$$\frac{\nu}{R} = \frac{\alpha}{4} (N - \delta)^4 + \frac{I}{I^2} (N - \gamma)^2.$$

En comparant les deux équations nous voyons que la cinquième constante (terme absolu) disparaît pratiquement dans notre équation.

1) V. Dolejšek et K. Pestrecov, Phys. ZS., 30, 899, 1929.

Bohr et Coster<sup>1</sup>) considèrent la constante  $\gamma$  comme celle de la structure fine; elle est donnée approximativement par l'équation:

ts

ŝ,

R

De

ġ.

loł,

B

BDe

12

$$\gamma = \alpha_{n,k} + n^2 \beta_{N,n},$$

où  $\alpha_{n,k}$  est une constante et  $\beta$  une fonction des nombres quantique et atomique. Au moyen de cette équation de Bohr-Coster nous pouvons étendre aussi notre équation à tous les autres éléments du système périodique. Cela veut dire que, si nous posons dans notre formule pour les éléments du groupe zéro  $\gamma = \alpha_{n,k}$  et si nous faisons varier périodiquement  $\beta$  pour les autres éléments, notre équation devient juste pour tous les éléments du système périodique.

Notre modification de la loi de M o s e l e y s'est montrée très simple dans l'étude des formules que nous avons obtenues avec M. P e s t r e c o v pour les niveaux  $M_V$ ,  $N_I$ , jusqu'a  $N_V$ ,  $O_I$  (pour les niveaux  $N_{VI}$ ,  $N_{VII}$ ,  $O_{II}$  etc. il n'y a pas assez de valeurs mesurées). Pour les niveaux cités plus haut les termes du troisième et du quatrième degré disparaissent dans notre équation pour l'allure des valeurs  $\nu/R$ . Cela veut dire que, pour les éléments précités, la loi de M o s e l e y est exactement juste. Comme l'énergie totale des niveaux N et O est plus petite que celle des niveaux M et L, il est possible de l'indiquer directement sur le graphique. Sur le graphique

2 on peut voir directement l'allure des valeurs  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ . Le sens de notre équa-

tion mentionnée plus haut devient clair, si nous joignons par une droite les valeurs de deux éléments, par exemple de ceux de 36 et 86, ou de 54 et 86. La droite coupe la courbe des valeurs mesurées au niveau  $N_I$  en tout cinq fois et cela a lieu pour les éléments de numéros atomiques 36, 46, 54, 61, 86, c'est-àdire pour les mêmes éléments pour lesquels nous avons obtenu des écarts nuls dans les études que nous avons effectuées avec M. Pestrecov pour les niveaux K, L, M. De même qu'auparavant, il faut remarquer que, d'après le graphique, la droite ne passe pas par l'élément du N° atomique 78. Les niveaux  $N_{II}$ , jusqu'à  $N_V$  et  $O_I$  se comportent comme le niveau  $N_I$ , comme on le voit sur le graphique. La loi de Moseley est juste pour tous ces niveaux exactement, sans aucune correction pour le groupe zero et huit. Les valeurs pour les autres éléments sont périodiquement variables, l'allure étant linéaire. Nous pouvons mieux observer l'allure de ces variations si nous soustrayons (comme nous l'avons fait auparavant avec M. P estrecov à l'aide de l'équation du 4<sup>ème</sup> degré), l'allure linéaire de la loi de Moseley des valeurs réelles mesurées.

1) N. Bohr et D. Coster, ZS. f. Phys., 12, 342, 1922.

M. Sakae I de i<sup>1</sup>) s'est servi dans son travail de la soustraction de l'allure linéaire pour l'étude d'une certaine partie de l'allure des niveaux L et M. De cette façon il a étudié les points importants du système pério-



dique d'après les résultats de MM. B o h r et C o s t e r. Comme il a employé les valeurs  $\sqrt{\frac{v}{R}}$ , il a pu vérifier pour quels éléments l'allure linéaire varie comme on peut s'y attendre d'après les conclusions de B o h r et C o s t e r.

De notre graphique  $N^{\circ}_{3}$  3 dans lequel l'allure linéaire de la loi de M o s e l e y est soustraite pour le groupe zéro il résulte que cette loi est exactement juste pour le groupe zéro et huit, ou bien que ces deux groupes stables du système périodique sont particulièrement caractéristiques pour

<sup>1)</sup> Sakae Idei, Science Reports of the Tohoku Imperial University, 19, 641, 1930; 19, 560, 1930; 19, 651, 1930.

la loi de Moseley, car les écarts des valeurs des autres éléments ne présentent aucune marche systématique, mais forment seulement des variations périodiques, comme nous l'avons déjà démontré dans nos travaux précédents.

De plus il est évident que les valeurs des éléments qui suivent les éléments du groupe zéro (p. ex. N° at. 36 et 54) ont une plus grande énergie que celle qui résulterait de la loi de Moseley. Cette différence n'est pas la plus grande pour les éléments du huitième groupe, mais elle est nulle



Fig. 3.

comme pour les éléments du groupe zéro. L'énergie des éléments des groupes qui suivent ces éléments du huitième groupe est plus petite qu'il ne résulterait de la loi de M o s e l e y. La constitution stable de ces deux groupes zéro et huit présente un caractère diffèrent, car quelquefois pour les éléments qui suivent ceux à constitution stable, on trouve une extension de l'augmentation d'énergie (ce qui a lieu pour les éléments suivant le groupe zéro) d'autres fois, au contraire, on a une diminution de l'augmentation de l'énérgie (ceci a lieu pour les éléments qui suivent le huitième groupe). Entre les éléments du groupe zéro pour lequel les écarts forment le point zéro, notamment entre les numéros atomiques 36 et 54, on trouve un point zéro aux environs de l'élément au  $N_{-}^{\circ}$  at. 46 (à la moitié de cette période). On trouve le plus grand accroissement d'énergie au voisinage de l'élément au  $N_{-}^{\circ}$  at. 39 et la plus grande diminution au voisinage de l'élément au  $N_{-}^{\circ}$  at. 49. Ces deux points sont d'après B o h r - C o s t e r caractéristiques pour l'allure de la loi de M o s e l e y. Pour l'élément qui suit le groupe zéro, c'est-à-dire

d:

6

pour celui au Nº at. 54 (il en serait de même pour celui au numéro at. 86) on trouve de nouveau un accroissement d'énergie, qui atteint son maximum de nouveau du voisinage de l'élément caractéristique d'après Bohr-Coster (N° at. 57), traverse le point zéro au voisinage de l'élément N° at. 61), (commencement des terres rares classées souvent aussi dans le groupe zéro), et atteint sa plus grande diminution d'énergie de nouveau aux endroits caractéristiques d'après Bohr-Coster du Nº at. 72 jusqu'à 79. La diminution de l'accroissement d'énergie a donc toujours lieu quand un nouveau groupe électronique commence à se former (p. ex. Nº at. 39 et 57), l'accroissement d'énergie traverse le point zéro, c'est-à-dire l'accroissement devient nul, continue à décroître et le décroissement continue jusqu'à ce que la formation de ce nouveau groupe électronique soit terminée (N° at. 49). Dès que celle-ci l'est, le décroissement cesse, devient nul (pour les éléments du groupe zéro) et croît de nouveau jusqu'à ce que de nouveau la formation d'un nouveau groupe électronique ait lieu. D'après le graphique Nº 3, il est évident que la diminution d'énergie au voisinage du Nº at. 72 est très grande et que de plus, tant que la formation du groupe O<sub>IV, V</sub> (jusqu'à l'élément au N° at. 79) a lieu, elle ne peut devenir nulle au voisinage du  $N_{-}^{\circ}$  at. 78, bien que la formation du groupe  $N_{VI-VII}$  soit déjà terminée. Les variations  $\Delta \sqrt{\frac{\nu}{\overline{R}}}$  de la loi linéaire de M o s e l e y, juste pour les groupes stables, qui sont décrites dans le travail présent pour les niveaux  $M_{v}$ , Net  $O_1$  sont des cas particuliers de la modification de la loi de Mosel ey que nous avons donnée avec M. Pestrecov. Cette loi modifiée donne

une allure tout à fait analogue aux variations des  $\Delta \sqrt{\frac{v}{R}}$  et  $\Delta \frac{v}{R}$  des courbes de degré supérieur pour les niveaux K, L, M. Quant au niveau N, dont il est question dans le présent travail, les variations périodiques présentent dans certaines parties une allures linéaire (voir graphique 3 b) comme B o h r

et Coster l'ont démontré dans leurs travaux sur le système périodique. Les variations de  $\Delta \sqrt{\frac{v}{R}}$  et  $\Delta \frac{v}{R}$ , dont on a parlé plus haut, indiquent que notre modification de la loi de Moseley pour les éléments stables permet non seulement de vérifier exactement la continuité de l'allure, mais aussi d'établir avec précision tous les points caractéristiques d'après la théorie de Bohr-Coster (voir graphique 3 b); en outre, elle donne la connexion entre certains points caractéristiques et les points stables.

Institut de Spectroscopie de l'Université Charles de Prague.

Manuscrit reçu le 6 février 1934.

446

#### V. Kunzl.

li

10

10

αĩ

治

di.

às

èn.

1

t qui

ġź,

OE-

ź.

# Sur l'étude de l'absorption des rayons X dans l'anticathode du tube ionique à tension basse.

Le spectre d'absorption présente une particularité qui se manifeste par l'hétérogénéité de son charactère. Quelquefois il présente seulement une discontinuité de l'absorption, quelquefois une discontinuité de l'absorption est accompagnée par une structure complexe, c'est-à-dire le spectre est entièrement ou seulement partiellement non sélectif; d'autres fois encore il est entièrement sélectif. Bien qu'il soit possible d'interpréter les structures complexes des spectres d'absorption dans le domaine des rayons X, on n'a pas réussi, se basant sur les faits expérimentaux trouvés jusqu'à présent, à déterminer les conditions dans lesquelles le spectre prend une telle forme. Dans le travail présent nous avons réussi à établir les conditions dans lesquelles le spectre d'absorption a toujours le caractère d'un spectre entièrement sélectif. En même temps nous avons trouvé d'autres particularités inconnues jusqu'à présent et inattendues.

On sait qu'en général le spectre d'absorption dans le domaine des rayons X présente un caractère tout à fait différent de celui d'un spectre d'absorption optique. Tandis que le spectre d'absorption optique n'est qu'un spectre d'émission inverse, le spectre d'absorption dans le domaine des rayons X présente sur la plaque photographique d'ordinaire une discontinuité brusque dans le noircissement, appelée d'habitude limite d'absorption. Comme nous l'avons dit, il existe encore un autre d'une type, c'est-à-dire celui d'une discontinuité d'absorption accompagnée d'une structure fine, la limite d'absorption est accompagnée du côté des longueurs d'onde courtes d'une ou de plusieurs raies claires. Souvent on a un spectre d'absorption composé seulement de raies. Un tel spectre d'absorption ressemble par son caractère au spectre d'absorption optique. Mais l'interpretation des raies claires n'est dans ce cas aussi simple et aussi généralement valable qu'elle l'est pour un spectre optique.

L'absorption du premier type a en général le plus souvent lieu dans la série K et dans la série L des éléments plus lourds. L'absorption du second

type a au contraire plutôt lieu dans la série K des éléments plus légers et dans la série L et M. C'était M. Stenström<sup>1</sup>) qui a le premier observé l'absorption de ce type et notamment dans la série M des éléments Th et U. Les absorptions dans  $M_{IV}$  et  $M_V$  étaient données par des raies claires plus larges, tandis que celle dans  $M_{III}$  par une raie claire à bords nets. Une structure plus complexe aux environs de la discontinuité d'absorption a été trouvée par M. Fricke<sup>2</sup>) dans la série K des éléments plus légers, ainsi que par M. Hertz<sup>3</sup>) dans la série L des éléments Cs (50) jusqu'à Nd (60) et par M. Coster<sup>4</sup>) dans la série M des éléments Th (90) et U (92). Les éléments en combinaison chimique présentent une absorption des rayons X extraordinairement complexe, ce qui a déjà été observé par plusieurs auteurs et surtout dans la série K. Mais dans ce cas une structure apparente de la discontinuité d'absorption est quelquefois produit par une superposition de deux discontinuités d'absorption propres au même élément, mais déplacées sous l'influence de la combinaison chimique. Quelquefois il est même très difficile de déterminer, s'il s'agit d'une structure fine, ou de deux ou de plusieurs discontinuités d'absorption simples correspondant à l'élément à deux ou trois liaisons chimiques.

Une structure fine semblable sous la forme de raies claires, mais se trouvant du côté des longueurs d'onde plus grandes que celle de la discontinuité a été trouvée par M. Coster dans la série K des éléments 22-25et dans la série L des éléments 50-53. M. Coster la désigne comme anomale. Dans ce cas il s'agit, comme l'a remarqué M. Siegbahn<sup>5</sup>), d'une structure apparente formée par le changement de la liaison chimique dans l'absorbant, changement produit pendant par le rayonnement X pendant l'exposition.

La structure fine dont nous avons parlé plus haut ne comprend qu'un intervalle de quelques volts. Mais MM. L in d s a y et v a n D y k e <sup>6</sup>), en se servant de la face propre d'un cristal comme absorbant, ont trouvé du côté des longueurs d'onde courtes plusieurs raies claires à côté de quelques raies sombres, mais présentant un intervalle beaucoup plus large, contrairement à ce qui a lieu dans la structure mentionnée plus haut. M. N u t t a l l<sup>7</sup>) a obtenu aussi jusqu'à six raies des éléments K et Cl dans l'intervalle de

<sup>1)</sup> W. Stenström, Disert. 1919.

<sup>2)</sup> Fricke, Physic. Rev., 15, 202, 1920.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) G. Hertz, Phys.k. Z., 21, 630, 1920.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) D. Coster, Philosophic. Mag., 44, 545, 1922; Philosiphic. Mag., 43, 1070, 1922.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 289, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) Goe A. Lindsay a. Goe D. van Dyke, Physic. Rev., (2) 27, 508, 1926.

<sup>7)</sup> J. M. Nuttal, Physic. Rev., (5) 31, 742, 1928.

5

100

130

121

(FPER

n'a

100

Emé

ing.

出現五

1000

神台

12 07

まゆ

70 V. Une structure très complexe a été trouvée aussi par MM. L in d s a y et V o o r h e e s<sup>1</sup>) pour *Fe* comprenant un intervalle de 300 V. Plusieurs auteurs ont obtenu des résultats analogues pour quelques éléments d'un nombre atomique moyen. De nos jours ce sont MM. C o s t e r et V e l d-k a m p<sup>2</sup>) qui ont constaté une structure semblable dans la série *L* pour les éléments Au et *Pt*. Ce type du spectre d'absorption trouvé dans la série *K*, a été appelé par M. S i e g b a h n "absorption secondaire".

La structure fine avant une étendue de quelques volts et celle à étendue de quelques dizaines ou de centaines de volts (appelée "absorption secondaire") n'a pas été expliquée d'une manière uniforme. L'importance des niveaux optiques pour l'interprétation de la structure des limites d'absorption, en particulier dans l'intervalle de quelques volts, a déjà été prévue par M. Kossel<sup>3</sup>). L'énergie qui correspond à la limite d'absorption est égale à celle qui est nécessaire pour le transport d'un électron du niveau en question jusqu'à le périphérie de l'atome, c'est-à-dire jusqu'au niveau le plus proche mais qui n'est occupé qu'en partie. Les transports d'électrons d'un niveau intérieur à des niveaux se trouvant plus à l'extérieur devraient se manifester par des raies claires sur la plaque photographique. Mais la dispersion est insuffisante pour qu'on puisse constater des différences d'énergie très petites et c'est pourquoi ces raies se confondent et apparaissent sur la plaque sous la forme de bandes avec un ou plusieurs maxima et minima dans le noircissement qui accompagnent la limite d'absorption véritable du côté des longueurs d'onde courtes. Un bon appui exexpérimental à la théorie de Kossel a été donné par M. Sandström). Néanmoins, on peut se servir de la même interprétation pour expliquer l'apparition d'une structure fine, dont l'intervalle d'énergie ne dépasse pas la valeur énergétique du niveau pas entièrement occupé de l'élément en question.

Au contraire, cette idée de M. Kossel ne suffit pas pour interpreter "l'absorption secondaire", c'est-à-dire la structure fine de la limite d'absorption dans un intervalle d'énergie beaucoup plus étendu que celui de la structure mentionnée plus haut. Une théorie très interessante de "l'absorption secondaire" a été donnée par MM. Lindsay, Voorhees et Kievit<sup>5</sup>). Ces auteurs supposent une ionisation multiple de l'atome produite par un seul quantum de rayonnement absorbé et ils ont réussi à expliquer toutes les raies de "l'absorption secondaire" pour un certain

- 1) Goe A. Lindsay a. H. R. Voorhees, Phil. Mag., 6, 910, 1928.
- 2) D. Coster n. J. Veldkamp, ZS. f. Phys., 74, 191, 1932.
- 3) W. Kossel, Z. Physik., 2, 470, 1920.
- <sup>3</sup>) Arne Sandström, Z. Phys., 66, 784, 1030.
- <sup>5</sup>) G. A. Lindsava. H. R. Voorhees, L. c. G. A. Lindsay
- a. B. Kievit, Physic. Rev., 36, 648, 1930.

119

nombre d'élements. Une autre théorie plus satisfaisante et plus générale est celle de M. Kronig<sup>1</sup>) qui met cette structure fine en relation avec la structure cristalline de l'absorbant, comme cela a été observé plus tard par exemple par MM. Coster et Veldkamp<sup>2</sup>).

Il faut constater que nous avons des idées à peu près satisfaisantes sur le mécanisme d'une structure fine, mais les conditiones expérimentales, ainsi que les causes qui donnent naissance à un spectre d'absorption X, tantôt sous la forme d'une limite d'absorption, tantôt sous celle d'une limite d'absorption avec une structure fine, ou enfin sous celle d'un spectre d'absorption ayant le caractère d'un spectre optique, sont tout à fait inconnues.

Pour obtenir des spectres d'absorption, les auteurs se servent le plus souvent d'écrans d'absorption, construits de manières différentes et contenant l'élément étudié dans une phase quelconque. On exposait ces écrans au rayonnement, en les plaçant le plus souvent entre la fente et le cristal. D'autres auteurs employaient comme milieu absorbant la face refléchissante du cristal. Dans quelques cas, on a employé aussi l'anticathode comme absorbant, mais je n'ai pas pu me rendre compte, si l'anticathode a été employée seule ou en combinaison avec un écran quelconque. Mais même dans le cas où l'anticathode aurait été employée seule, il n'est pas certain si l'absorption ne s'est pas produite à un autre endroit. Comme quelques exemples nous ferons voir plus bas, les spectres d'absorption de rayons Xproduits dans les conditions mentionnées plus hauts, présentent des formes différentes. Quelquefois cette différence de forme s'est produite même lorsque les conditions étaient identiques.

Dans le travail présent, dans lequel j'ai étudié des spectres d'absorption M, j'ai employé l'anticathode seule comme absorbant (sans écran quelconque). Au cours de mes expériences j'ai pu constater un phénomène tout à fait nouveau, qui entre autres peut servir de preuve que l'absorption dans notre cas ne s'est pas produit aux endroits mentionnés plus haut, ni dans la fente, [qui dans ce cas présente une sorte d'écran].

## Dispositif.

L'absorption a été étudiée en employant comme source de rayonnement X un tube ionique à tension basse, que j'ai construit avec le concours de M. le prof. Dolejsek<sup>3</sup>). Ce tube, dont les conditions de fonctionnement ont ensuite été étudiées aussi par M. Dráb<sup>4</sup>),

<sup>1)</sup> R. de L. Kronig, ZS f. Phys., 70, 317, 1931; 75, 191, 1932; 75, 468, 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) D. Coster et J. Veldkamp, L. c.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) V. Dolejšek u. V. Kunzl, ZS. f. Ph., 74, 565, 1932; Čas. mat. a fys., 61, 242, 1932.

<sup>4)</sup> V. Dolejšek et K. Dráb, C. Ri. 196, 334, 1933; K. Dráb, Čas. čes. mat. a fys., 63, 31, 1933

a une forme allongée; il est en fer. Les deux électrodes ayant certaines dimensions se composent chacune de deux parties: d'un support de fer et de l'électrode elle-même (la cathode est isolée et entourée par un tube de verre ou de porcelaine). Les deux parties de l'électrode sont jointes hermétiquement par une pièce spéciale de plomb qui garantit l'étanchéité. Dans ces conditions un refroidissement direct, même d'une substance qu'on ne peut pas bien souder, devient possible. On refroidit le tube entier par l'eau. (Voir les détails dans le travail cité plus haut).

L'efficacité de ce tube dans le domaine des rayons X de grandes longueurs d'onde et ses avantages se sont manifestés au cours des expériences avec un spectre d'émission dans la série K de Mg (12) et Al (13) <sup>1</sup>) et dans la série M de Tu et de  $Ta^2$ ). A l'aide de ce tube on a constaté des raies qui auparavant n'ont pas encore été mesurées. Mais les avantages de notre tube se sont montrés sourtout dans l'étude des spectres d'absorption dans le domaine de ces longueurs d'onde. La pureté du tube est une condition nécessaire, car l'absorption se produit dans notre cas sur l'anticathode. Ce qui est également important, c'est la possibilité d'appliquer des intensités élevées et des tensions suffisamment basses. Pendant le travail on appliquait une intensité de 150-200 MA eff. et une tension effective qui dépassait de 40% celle de la ionisation du niveau de l'élément employé. Mais pour obtenir un faisceau de rayonnement X aussi concentré et aussi intense que possible, j'ai façonné la courbure de la surface de la cathode de manière, que le plan focal sur l'anticathode formait un rectangle de 5 sur 6 mm. La destruction uniforme de la surface au plan focal permettait de juger de l'uniformite de la charge à la surface.

ŝ.

2

15

ģ5

22

08÷.

ini.

Č.

100

121

Pour l'étude des spectres de Tu et de Pt la tête de l'anticathode était une anticathode prise d'un tube technique de la maison C. H. F. Müller à Hamburg. Dans le cas du Ta, et Mo une feuille de Ta ou Mo a été battue sur une anticathode de Cu, tandis que le Sn d'une épaisseur de 0,5 mm a été soudé à l'anticathode. L'épaisseur maximum a été calculée et expérimentalement vérifiée de la manière, qu'elle pouvait subir une puissance de 800 voltampères sur un plan focal de 5 sur 6 mm. Une couche plus mince n'a pas été employée, parce que Sn se pulvérisait à cause d'une charge considérable dans le plan focal.

Le tube a été joint, à l'aide d'une allonge avec une pièce en plomb servant à étancher, au spectrographe à vide de Siegbahn pour les longueurs d'onde moyennes. La face de clivage du gypse a été employée comme analyseur. Dans le tube, ainsi que dans le spectrographe, on a fait le vide à l'aide d'un système de pompes à huile, rotatives et à condensation,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) V. Dolejšek a. M. Engelmannová, Čas. čes. mat. a tys., 61. 301, 1932.

<sup>2)</sup> V Dolejšek et E. Filčáková, C. R. 196, 388, 1933

ce qui a permis d'exclure au piège refroidi de la canalisation. Celle-ci a été construite de le manière généralement adoptée dans les travaux dans le domaine des grandes longueurs d'onde. La fente a été laissée libre, de façon que l'air pouvait passer assez facilement du tube dans le spectrographe, d'où on l'avait chassé. Le réglage de la pression de l'air dans le tube ionique se faissait à l'aide d'une soupape à mercure<sup>1</sup>), disposée pour empêcher l'entrée des vapeurs de celui-ci dans l espace vide. (Lorsqu'il s'agit du domaine des longueurs d'onde considérées dans le travail présent, on n'a pas besoin de chasser les vapeurs de mercure).

Pour empêcher la formation d'un voile sur la plaque photographique, causé par les rayons X diffusés dans le spectrographe et par la lumière qui pénètre du tube par la fente ou qui probablement est aussi produite par les ions excités, la pellicule a été recouverte d'une feuille organique mince et colorée par du rouge de rubis. On peut employer avec succès aussi trois diaphragmes placés d'une certaine manière dans le tube noirci à l'intérieur. Le diaphragme moyen a été recouvert par la feuille mentionnée de manière que l'air pouvait passer librement du tube dans le spectrographe.

On peut constater, d'après les résultats contenus dans le travail présent, que l'emploi du tube ionique pour les tensions basses a donné de bons résultats dans le domaine de longueurs d'onde étudié, même pendant les expériences dans le domaine des spectres d'absorption.

Je dois remarquer que le phénomène d'absorption constaté dans mon travail et qui n'est pas en accord avec les idées que nous avons à ce sujet, n'est pas dû à une différence possible de l'excitation de l'atome produite pendant le décharge dans les tube ionique et électronique, comme nous le montreront plus bas.

#### Résultats.

Dans les conditions expérimentales indiquées plus haut, c'est-à-dire en employant l'anticathode seule comme absorbant (sans écran quelconque), j'ai étudié d'abord l'absorption de la série M de Ta (73) et de Tu (74).

On a pu observer seulement le spectre d'absorption de  $M_I$  et  $M_{II}$  tandis que le spectre d'absorption de  $M_{III}$  jusqu'a  $M_V$  n'a apparu ni pour l'un ni pour l'autre élément.

En se servant du gypse comme analysateur, plusieurs lignes blanches se sont présentées à l'endroit de la discontinuité  $M_{II}$  de Ta.<sup>2</sup>) La ligne dont le longueur d'onde était la plus grande était très nette et correspondait par sa largeur à la largeur de la fente. La plus proche ligne de longeur

452

<sup>1)</sup> V. Dolejšek a. V. Kunzl, L. c.

<sup>2)</sup> V. Kunzl, Nature, 132, 139, 1933.

d'onde plus courte était aussi bien nette, mais plus large et evidemment doublée. Les autres lignes étaient diffuses et elles presentaient la diminution de la netteté vers les longueurs d'onde plus courtes. En se servant des autres cristaux comme analysateurs, on a trouvé que quelques de ces lignes appartiennent à la discontinuité d'absorption K de l'element S. Les spectres d'absorption  $M_{II}$  et  $M_{I}$  du Ta trouvés n'ont pas eu le caractère d'un spectre d'absorption des rayons X normal. On y voit une raie claire et bien étroite dont la largeur correspond à celle de la fente. Dans le cas l'absorption de  $M_{II}$ , le bord de cette raie est net du côté des longueurs d'onde courtes, un peu diffus du côté opposé. Les résultats pour l'élément Tu (74) sont analogues;  $M_I$ ainsi que  $M_{II}$  ont le caractère ident que avec les spetres correspondants de Ta. La correspondance de cette raie claire dans  $M_I$  et  $M_{II}$  de Ta ainsi que de Tu comme raie d'absorption sans aucune discontinuite de celle-ci ne peut être si facilement indiquée, car pour la limite d'absorption de  $M_{II}$  de Tu dont la longueur d'onde a été mesurée par M. Z u m s t e i n<sup>1</sup>) et dont la raie claire j'ai mesuré par rapport a  $M_I N_{II,III}$ de Tu,  $\lambda = 5163 XU$  (pour conserver la pureté, on ne pouvait se servir d'un autre élément) je n'ai pas pu constater avec une précision satisfaisante, si la limite d'absorption se trouve du côté des grandes longueurs d'onde par rapport à cette raie claire ou du côté opposé. Par consequent, je n'ai pas pu décider si cette ra e n'est pas identique avec celle qu'a trouvée M. Coster<sup>2</sup>) du côté des grandes longueurs d'onde dans la serie K de quelques éléments. Mais dans le cas M. Coster il s'agit probablement, comme nous l'avons déjà dit, d'une structure fine apparente produite par le changement de la liaison chimique, qui ne peut avoir lieu dans notre cas. C'est pourquoi nous avons mesuré le bord du côté des grandes longueurs d'onde des raies claires de  $M_{II}$  et  $M_I$  de Tu et d'une manière analogue aussi dans les séries  $M_I$  et  $M_{II}$  de Ta, comme limite d'absorption. Puis le caractère de cette raie claire correspond plutot à la structure qui est en relation avec des tranports d'électrons rayonnants du niveau en question aux niveaux optiques.

On a tâché de trouver aussi les spectres d'absorption de  $M_{III}$  jusqu'à  $M_V$  de Ta et de Tu dans les mêmes conditions expérimentales. On a d'abord cherché d'après les valeurs calculées au moyen des relations du schema de B o h r - C o s t e r. Les valeurs énergétiques de  $M_{IV}$  et  $M_V$ , telles qu'elles ont été trouvées expérimentalement et mesurées, ne s'accordent pas avec celles qu'on calcule au moyen du schéma de B o h r - C o s t e r, comme quelques auteurs l'ont montre (par. ex. Z u m st e i n<sup>-</sup>) dans Tu et Ro-

Į.

ŝ

ż,

į,

ber

da

12

litte

172

100

ŵ

the-

ts le

101

re de

<u>dat</u>

面积

n'et.

tite-

ı-dire

que),

(74).

M

rches

pon-

gen i

<sup>1)</sup> R. V. Zumstein, Physic. Rev., (2) 25, 106. 1925.

<sup>2)</sup> D. Coster, L. c.

<sup>3)</sup> R. V. Zumstein, L. c.

g e r s<sup>1</sup>) dans Os, Ir et Pt). Dans ce but on a effectué plusieurs expositions photographiques dans la région obtenue par l'extrapolation des valeurs trouvées expérimentalement pour les éléments du numéro atomique immédiatement supérieur. Mais, quoique les spectres d'absorption qui correspondent aux niveaux de  $M_{III}$  jusqu'à  $M_V$  sont d'ordinaire plus nets comme je l'ai déjà dit, je n'ai pas obtenu ces spectres dans les conditions expérimentales décrites ici, ni sous la forme d'une discontinuité de l'absorption, ni sous la forme de raies claires. Il est possible que ces raies claires sont plus diffuses et s'échappent peut-être ainsi à l'observation. En effet, M. S t e ns t r ö m<sup>2</sup>) a trouvé cette propriété des raies claires dans le spectre d'absorption de  $M_{IV}$  et  $M_V$  pour les éléments Th (90) et U (92). Mais je n'ai même pas obtenu le spectre d'absorption de  $M_{III}$ , quoique la raie claire correspondant à la limite  $M_{III}$  devrait être très nette pour les éléments déjà mentionnés d'après le travail de M. S t e n s t r ö m.

Dans des conditions analogues (c'est-à-dire sans écran quelconque et avec l'emploi d'un tube électronique avec une spirale de Ba), M. M. D ol e j s e k et K u b í c e k<sup>3</sup>) ont obtenu l'absorption  $L_I$  comme une seule raie claire. Les absorptions de  $L_{II}$  et  $L_{III}$  sont en général plus faciles à remarquer que celle de  $L_I$ . Mais on n'a pas réussi à les obtenir. On ne peut donc pas chercher la cause de ce fait dans la différence possible d'excitation des atomes pendant la décharge dans les tubes ionique et électronique. Par analogie à ce résultat il est évident que les absorptions  $M_{III}$ jusqu'à  $M_V$  de Ta et de Tu n'ont pas peut être échappé à l'observation (les raies en question étant peut être trop diffuses), mais qu'elles n'ont pas du tout apparu dans les conditions expérimentales indiquées plus haut. Il est donc évident que dans ce cas il s'agit d'un phénomène d'absorption sélective, inattendue au point de vue de l'interprétation actuelle du mécanisme de l'absorption.

Autre les spectres d'absorption dans la série M de Ta et de Tu, j'ai étudié aussi l'absorption dans la série M de Pt (78) et l'absorption dans la série L des elements Mo (42) et Sn (50) dans les mêmes conditions expérimentales, en employant le même procédé.

Quant aux absorptions M de l'élément Pt,  $M_{III}$  jusqu'à  $M_V$  n'ont pas apparu non plus. Mais dans ce cas de Pt aussi la discontinuité d'absorption  $M_{II}$  n'a pas apparu, tandis que celle  $M_I$  a apparu quelquefois comme une blanche ligne large tout à fait faible, comme on le voit dans la fig. I., quelquefois elle n'a apparu point.

Dans le cas d'absorption de la série L des éléments Sn et Mo je n'ai point réussi d'obtenir le spectre d'absorption L de l'élément Sn même  $L_{Ir}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) A. R. Rogers, Physic. Rev., (2) 29, 205, 1927; (2) 30, 747, 1927.

<sup>2)</sup> W. Stenström, L. c.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) V. Dolejšek et J. Kubiček, C. R., 192, 1369, 1931.

quoique, comme je me suis persuadé dans le domaine des spectres d'émission le tube ionique usé ne donne pas dans ce domaine des longueurs d'onde un effet plus petit, que dans celui des longueurs d'onde plus longues. En se servant de cristaux quelconques,  $L_I$  de l'élément Mo a apparu, mais pas toujours;  $L_{II}$  et  $L_{III}$  n'ont pas apparu du tout.



Comme j'ai déjà dit, on ne sait rien de précis sur les conditions, dans lesquelles les spectres des rayons X se présentent ou bien sous la forme d'une discontinuité de l'absorption, ou même sous celle d'une limite de l'absorption accompagnée d'une structure fine, ou enfin sous la forme d'un spectre d'absorption sélective. On peut constater les divergences des resultats d'après ce qui suit: Par ex. M. Lindh<sup>1</sup>) a obtenu le spectre d'absorption K de S, une fois sous la forme d'une limite d'absorption, une autre fois sous la forme d'une raie d'absorption; dans le deuxième cas l'écran était seulement plus homogène et son épaisseur plus grande. M. Lindsay<sup>2</sup>) et ces collaborateurs ont obtenu des discontinuités d'absorption à structure complexe ("absorption secondaire") en employant la face réfléchissante d'un cristal comme absorbant. D'autres auteurs, comme par. ex. M.M. Aoyma, Kimura et Nishina, croient que le type du spectre d'absorption dans le domaine des rayons X est détermine par l'épaisseur de l'écran absorbant, ce que M. Stelling conteste. M. Lindberg<sup>3</sup>) a observé dans la série M des métaux lourds des spectres d'absorption sous la forme de limites d'absorption; les absorptions seules de  $M_{IV}$ ,  $M_V$ de Th et de U se sont présentés sous la forme de raies claires. L'absorbant a été placé entre la fente et le cristal; je n'ai pas pu comprendre si cet auteur employait dans quelques cas comme absorbant aussi l'anticathode ou l'anticathode seule. M. Rogers<sup>4</sup>) à l'aide du meme absorbant a trouvé  $M_{IV}$  et  $M_V$  des éléments qu'il a étudié sous la forme de disconti-

30.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) M. Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstrahlen, 263, 1931.

<sup>2)</sup> G. A. Lindsay, L. c.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) E. Lindberg, Z. Physik., 54, 632, 1929.

<sup>4)</sup> R. A. Rogers, L. c.

nuités et  $M_I$  jusqu'à  $M_{III}$  sous la forme de raies claires. M. J o h n s o n<sup>1</sup>) a obtenu des spectres d'absorption dans la série M de Pt et de Au sous la forme des limites d'absorption. En s'appuyant aux résultats expérimentaux de l'absorption obtenus à l'aide de l'anticathode même comme la matière absorbante, on peut constater, que l'absorption, qui a apparu, a apparu comme celle sélective; il est intéressant, que sous les conditions expérimentales dites ont apparu seulement les niveaux, qui apparaissent ordinairement faibles, tandis que ceux, qui sont d'ordinaire plus forts, n'ont apparu point.

On assure souvent, qu'il est indifférent d'employer comme absorbant l'anticathode ou une feuille placée par ex. entre la fente et le cristal. M. L in db e r g<sup>2</sup>) recommande pour l'étude de l'absorption l'emploi d'une anticathode faite de la même substance que celle d'une feuille absorbante; ceci pour faire ressortir le contraste dans le noircissement aux bords de la limite d'absorption. Les résultats exposés dans le travail présent et trouvés pendant l'étude des spectres d'absorption à l'aide d'une anticathode comme absorbant (c'est-à-dire d'une anticathode seule) montrent que les assertions citées plus haut ne semblent pas justes. Il n'est pas indifférent que l'absorption ait lieu sur l'anticathode ou ailleurs (par ex. dans la fente). Au contraire, il est certain qu'elle ne se produit que sur l'anticathode dans notre cas. S'il n'en était pas ainsi, on aurait les spectres d'absorption  $L_{II}$  et  $L_{III}$ , resp.  $M_{III}$  jusqu'à  $M_V$ , qui apparaissent d'ordinaire d'une façon plus nette.

Il faut remarquer, comme je l'ai déjà dit, que l'endroit, où l'absorption se produit, n'est pas indifférent; il n'est pas indifférent non plus qu'il n'y ait que l'absorption seule ou en même temps aussi émission. Le fait que l'absorption dépend de l'endroit ainsi que des circonstances dans lesquelles elle se produit est très important; c'est pour que non seulement le spectre d'absortion apparaît toujours comme spectre sélectif, pendant l'absorption sur l'anticathode dans les conditions indiquées, (au moins dans tous les cas étudiés jusqu'à présent) mais aussi on ne perçoit que l'absorption d'un certain niveau, tandis que les autres niveaux d'ordinaire plus distincts n'apparaissent pas du tout.

Le phenomène d'absorption indiqué (c'est-à-dire l'apparition de l'absorption sélective d'un certain niveau non principal) a été trouvé chez les éléments Ta, Tu, Pt (ici même l'absorption  $M_{II}$  n'a pas apparu), dans la série L de Ba trouvée par Dolejšek et Kubicek<sup>3</sup>). Chez l'élément Sn ni l'absorption  $L_{III}$  et  $L_{II}$  ni l'absorption  $L_I$  a apparu. Mais ce résultat ne semble pas assez sûr. Chez l'élément Mo les résultats sont analogues à ceux chez l'élément Ba: seulement l'absorption  $L_I$  a paru sous les conditions

<sup>1)</sup> A. J. M. Johnson, Physic. Rev., 33, 120, 1929; 34, 1106, 1929.

<sup>2)</sup> E. Lindberg, L. c.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) V. Dolejšek et J. Kubíček, L. c.

expérimentales indiquées. Vu les résultats jusqu'ici trouvés, il n'y a pas possible de résoudre, si le phénomène observé est en liaison avec les niveaux occupés dans l'intérieur de l'atome ou avec les niveaux dans la périphérie de l'atome, qui ne sont pas occupés complètement, ou s'il n'est pas en liaison avec la structure cristalline de l'absorbant. Même d'après les résultats obtenus jusqu'à présent il est impossible de dire si ce phénomène est reglé par quelques lois en général.

Pour résoudre cette question, il faudrait étudier ce phénomène encore pour d'autres éléments. Dans le domaine des éléments d'un nombre atomique inférieur un tel travail présente de grandes difficultés expérimentales. Comme l'étude dans ce domaine des grandes longueurs d'onde est très difficile au point de vue expérimental, les résultats négatifs ne donnent pas encore une réponse satisfaisante. Il faudrait plutôt préciser, pour quel élément il y a un changement dans l'apparition d'un niveau quelconque dans l'absorption.

Au cours des études des raies ionisantes de la série K de Mg et de Al effectuées par M. Dolejsek et Mlle Engelmannová<sup>1</sup>) les spectres d'absorption K de cet element n'ont pas apparu, quoique l'exposition des régions en question a été faite. Mais il ne faut pas non plus considérer ce résultat comme une réponse définitive à la question posée.

Institut de Spectroscopie de l'Université Charles, Prague.

Manuscrit reçu le 1 février 1934.

1) V. Dolejšek et M. Engelmannová, Čas. JČMF, 1932.

457

Lj. Splait.

# Untersuchung der periodischen Schwankungen von labilen Molekularkomplexen um ihre Gleichgewichtslage.\*)

Zusammenfassung.

Es wurde bei Äthylalkohol-Wasser Gemischen die zeitliche Änderung des Plotnikovschen longitudinalen Lichtstreuungseffekts nach einer selbstregistrierenden Methode untersucht und periodische Schwankungen konstatiert.

## 1. Einleitung.

Die periodischen Erscheinungen in der Chemie lassen sich in folgende drei grosse Gruppen einteilen:

- 1. Gruppe der sich periodisch unterbrechenden irreversiblen Vorgänge.
- 2. Die unter dem Einfluss der Lichtenergie periodisch verlaufenden Reaktionen und
- 3. die um eine Gleichgewichtslage schwankenden labilen Molekularkomplexe.

Als charakteristische Beispiele für den ersten Typus können die bekannte periodisch sich unterbrechende katalytische Zersetzung von 10%-igem  $H_2O_2$  an einer Quecksilberoberfläche (von Bredig und Antropoff, Hedges und Myers<sup>1</sup>) untersucht), der periodisch verlaufende Zerfall von  $H_2O_2$  + Jodsäure (Bray)<sup>2</sup>) und die periodischen Erscheinungen an den Elektroden dienen.<sup>3</sup>)

In die zweite Gruppe können die zuerst von Plotnikov<sup>4</sup>) untersuchten periodischen Lichtreaktionen eingereiht werden.

<sup>)</sup> Kurzer Auszug aus d. Dissertation zur Erlangung des Doktorates d. techn. Wissensch. an d. Universität Zagreb. Von der techn. Fakultät angenommen am 6. März 1934.

Zu der dritten Gruppe gehören die Erscheinungen, die den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden.

Ein chemisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn die Geschwindigkeiten zweier in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen gleich sind. Es ist klar, dass es sich hier nicht um einen fest definierten starren Zustand handeln kann, sondern ein ständiges Übergreifen nach beiden Seiten stattfinden muss, d. h. dass in einem Moment sich mehr Moleküle einer Art bilden werden und in einem anderen wieder mehr Moleküle der anderen Art. So muss ein Schwanken (Pendeln) des weniger wahrscheinlichen Zustandes (d. h. des weniger stabilen) um einen wahrscheinlichsten, d. h. stabilsten Zustand entstehen.

Die Möglichkeit der Entstehung von periodischen Vorgängen in homogenen Medien bei einem tautomeren Kreisgleichgewicht hat schon S k r ab a 1<sup>5</sup>) theoretisch behandelt. Auf einen reellen Fall sind Plotnikov und Nishigishi<sup>6</sup>) bei ihren Untersuchungen der alkoholischen und anderen Lösungen gestossen, indem sie ein periodisches Schwanken der Intensität des Plotnikov - Streueffektes konstatiert haben.

Da sich ihre Versuche auf einer subjektiven Messmethode gründeten und da eine einwandfreie Feststellung dieser Tatsache von prinzipieller Bedeutung ist, wurde mir die Aufgabe gestellt, diese Methode automatisch selbstregistrierend zu gestalten, damit der subjektive Einfluss des Experimentators auf ein Minimum herabgesetzt werde.

## 2. Die Versuchsmethodik.

Im Prinzip war die Versuchsmethodik die frühere, <sup>7</sup>) d. h. die Lichtquelle D befand sich in einem Raum und die optische Streubank in einem anderen. Durch ein Loch in der Wand, das mit einem Lichtfilter  $Z_0$  verschlossen war, fiel das vom positiven Krater des Bogens ausgehende Strahlenbündel, durch eine Linse parallel gemacht, auf die Küvette K mit der zu untersuchenden Lösung.

Die Neuerung bestand darin, dass aus der kreisförmigen Aureole der longitudinalen Streuung mittels eines schmalen horizontalen Spaltes ein schmaler Lichtstreifen ausgeschnitten wurde. Dieser fiel auf den photographischen Film, der auf der Trommel PC des mit einen präzisen Uhrwerk versehenen Kinographions von der Firma Zimmermann, Leipzig, befestigt war. Gleichzeitig bildete ein Spiegelgalvanometer auf einem photographischen Registrierpapier, das auf derselben Trommel aufgewickelt war, einen Lichtpunkt ab. Das Spiegelgalvanometer war mit einer  $Cu_2O$ -Photozelle\*) verbunden, die sich neben dem Bogen, der die streuungerzeugende Lichtquelle war, befand.

<sup>\*)</sup> Tungsram Photo-Element C1, 521.


Fig. 1. Schematische Skizze der Apparatur für die Untersuchung des Plotnikov-Lichtstreueffekts nach einer selbstregistrierenden Methode.

Auf diese Weise wurden parallel die zeitlichen Lichtschwankungen des Bogens registriert. Es ergab sich das interessante Resultat, dass der Bogen von 45 Ampère Stromstärke, mit 48 Volt Spannung an den Kohlen, — mit Dochtkohle 18 mm, Homogenkohle 14 mm — während der Versuchszeit von einer halben Stunde, bei einem feinen ständigen Regulieren mit der Hand, sehr konstant brannte.

Wäre die Lösung in ihrer inneren Zusammensetzung immer dieselbe,

so müsste der Streueffekt, der ein sehr empfindliches Reagens auf jede Molekularzustandsänderung<sup>†</sup>) ist, konstant bleiben, d. h. auf dem Film müsste die Schwärzung zeitlich in allen Entfernungen vom Zentrum konstant bleiben.

Die Versuche ergaben aber das Gegenteil. Es wurde ein klar und scharf ausgeprägtes Schwanken der Schwärzung festge



Fig. 2. Optische Streubank nach Plotnikov.

stellt, das seinen Grund in einer inneren periodischen Änderung der Lösung selbst haben muss.



Fig. 3. Allgemeine Aufstellung der Apparatur.

Zur Illustration der Versuchsanordnung ist hier eine schematische Skizze (Fig. 1.), die optische Streubank (Fig. 2.), die allgemeine Auf stellung der Apparatur (Fig 3.) und die umge baute Tonfilmapparatur (Fig. 4.) abgebildet.

### 3. Versuchsergebnisse.

Die Versuche haben folgendes ergeben:

I. Der Bogen selbst zeigt sehr feine perio dische Lichtschwankungen ( $230 \pm 6$  Perioden in einer halben Stunde), deren Entstehungsursache man vielleicht durch Szintillationen, die durch ein Bombardieren des positiven Kraters mit Elektronen hervorgerufen wird, erklären könnte. Jedenfalls ist dies ein Problem für sich, welches einer besonderen Untersuchung wert ist. Fig. 5. zeigt die Photometerkurve des Bogens allein ohne in den Strahlengang eingeschaltete Lösung.

2. Bei den alkoholischen Lösungen haben sich langperiodische Schwankungen pro halbe Stunde

Die Photometrierung der Schwärzung wurde auf photoelektrischem Wege folgenderweise ausgeführt: Das Filmband wurde mit Hilfe derselben Trommel durch einen entsprechend umgebauten Tonfilmapparat durchgeführt, dessen photoelektrische Zelle mit einer Akkumulatorenbatterie von 110 Volt Spannung und dem oben erwähnten Spiegelgalvanometer verbunden war.



Fig. 4. Die umgebaute Tonfilmapparatur zur Photometrierung der aufgenomennen Filme.

ergeben: 25 % Alkohol 15 Perioden, 20 % – 13, 10 % – 11, 5 % – 17. Es ergab sich somit ein kleines Minimum bei 10 % Lösung. In der Fig. 6. ist eine Kopie der Hälfte des 50 cm langen Originalfilms für die 10 %-ige Lösung, dann in der Fig. 7. die gleichzeitig verlaufende Registrierungskurve des Bogens, weiter in der Fig. 8. die Photometerkurve des Films wiedergegeben. In der Fig. 9. ist die Photometerkurve der 10% Lösung, die am

#### Fig. 5. Photometrierkurve des reinen Bogens.

18. II. 1931 von Plotnikov und Nishigishi<sup>8</sup>) untersucht und bis jetzt aufbewahrt wurde, abgebildet. Diese Kurve ergab 15 Perioden und die nach subjektiver Methode vor 3 Jahren gemessene 14 Perioden.



Fig. 6. Verkleinerte Kopie des Films für die 100/0-ige alkoholische Lösung.

Wie zu ersehen, ist nicht nur der Charakter, sondern auch die Zahl der Perioden, 15 und 14 in einer halben Stunde, dieselbe geblieben. Somit ist der Befund von Plotnikov-Nishigishi<sup>8</sup>) über die Existenz



Fig. 7. Gleichzeitige direkte Registrierung des Bogens.

der periodischen Schwankungen in sogenannten homogenen Lösungen bestätigt worden. Die frische Lösung des 10% Alkohols hat aber eine kleinere Periode von 11 pro halbe Stunde ergeben. (Alkohol in Volumproz.)

Die mögliche Deutung dieser Erscheinung als labile Gleichgewichte polymerisierter Wassermoleküle  $(H_2O)_n$  mit Alkohol, die um eine bestimmte Gleichgewichtslage schwanken, ist von Plotnikov in der zitierten Arbeit<sup>s</sup>) ausführlich behandelt worden. Dass die Lösungen labile Verbindungen darstellen, hat schon Mendelejeff im Jahre 1887 klar ausgesprochen.

Fig. 8. 1.) Photometrierkurve des Films für die 10<sup>o</sup>/<sub>0</sub>-ge alkonolische Losung
 2.) Zeitregistrierung (Strich — 5. Unterbr. — 1 Sekunde).

Zum Schluss muss ich dem Direktor des Institutes Prof. Dr. I. Plotnikov meinen aufrichtigen Dank aussprechen, der während der Arbeit oft das Thema mit mir diskutierte und mir manchen guten Rat gegeben

month man when when when the second

Fig. 9. Die Photometrierkurve des Films für die 10%-ge alkoholische Lösung vom 18. II. 1931.

hat. Auch bin ich Prof. Dr. Plotnikov dafür besonderen Dank schuldig, dass er mir durch die Anschaffung der kostspieligen Apparatur in den heutigen schweren Zeiten, die das Institut manche Opfer gekostet hat, die Beendigung der Arbeit ermöglichte.

Ausserdem danke ich auch Prof. Gjurić vom physiologischen Institut der tierärztlichen Fakultät in Zagreb für die leihweise Überlassung einiger Apparate.

Januar 1934.

Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institut d. techn. Fakultät d. Universität Zagreb (Dir. Prof. Dr. I. Plotnikov).

### LITERATUR.

1) Bredig u. Antropoff, Zeitsch. Elektroch. 12, 581, 1906; E. Hedges und I. Myers, Jour. Ch. Soc. 125, 1282, 1924.

<sup>2</sup>) W. Bray, Jour. Amer. Chem. Soc. 43, 1262, 1921.

<sup>3</sup>) Zusammenstellung bei R. Kremann, Samml. chem. Vorträge, Heft 19, 289, 1913, Stuttgart.

<sup>4</sup>) I. Plotnikov, Petersb. Akad. Wiss., S. 819, 1917; Zeitsch. wiss. Photogr. 19, 22, 1919; 23, 79, 1924; Zeitsch. f. Phys. 32, 943, 1925; Photochemie für Mediziner, Verl. G. Thieme, Leipzig, 1928; G. Miescher, Arch. f. Dermat. 148, 540, 1925; Strahlenther. 16, 335, 1924; M. Karschulin, Bioch. Zeitsch. 213, 202, 1929; Schwarz u. Mit. Zeitsch. ang. Chem. 129, 41, 1923; 133, 389, 1924; F. Dessauer, Forsch. u. Fortsch. 6, 421, 1930; Rajevsky, Bioch. Zeitsch. 217, 272, 1930; I. Plotnikov und Weber, Chem. Zeitung, 55, 230, 1931; Koningsberger, Rec. trav. bot. neederl. 20, 1923.

<sup>5</sup>) A. Skrabal, Zeitsch. phys. Chem. 6, 382, 1930.

<sup>6</sup>) Plotnikov u. Nishigishi, Phys. Zeitsch. 32, 434, 1931.

<sup>7</sup>) Plotnikov u. Šplait, Phys. Zeitsch. 31, 369, 1930; Plotnikov u. Mibayashi, Strahlentherapie 40, Heft 3, 1931; Plotnikov, Strahlentherapie 39, 469, 1931 (Dornofestband); Strahlentherapie 45, 141, 1932 (Axel Reyn Festband); 49, 334, 1934; Photogr. Korr. 67, Heft 8 u. 11, 1931; Umschau 37, 856, 1933; Ber. d. 2-ten Intern. Kongr. f. Lichtforsch. Kopenhagen, S. 686, 1932; P. Gjurić, Strahlentherapie 48, 397, 1933.

<sup>8</sup>) Plotnikov i Nishigishi, l.c.6. (Daselbst Lit. über H<sub>2</sub>O Polymer); Rao, Nature 132, 480, 1933; Mendelejeff Unters. d. Lösungen, 1887.

Eingegangen am 12. Februar 1934.

## Errata

## do tomu II, zesz. 3. zu Bd. II, Heft 3.

Seite 336, 8. Zeile v. o. statt "absorbierten" ist "auffallenden" zu lesen. , 337. Überschrift ,, ,,237" ,, ,337" , 345. 2. Zeile v. u. ,, ,gr. cal/sec" ,, ,gr. cal/sec cm<sup>2</sup>" ,, , 348. 4. ,, v. o. 348. 5. v. o. muss ,,cm<sup>2</sup> fortgelassen werden.



# ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

"SPRAWOZDANIA I PRACE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO"

Continuation des

"COMPTES RENDUS DES SEANCES DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE"

> TOM II VOLUME II

WARSZAWA 1933

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

# ACTA FRISICA POLOSICA

## SPIS RZECZY TOMU II TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME II

Strons

P	ape
Klarner Bogna. — Woszczerowicz Saturnina. Über die Absorptions- und Fluores- zenzspektren des Dekacyklens und des Tribenzildekacyklens. — Z badań nad widmami pochłaniania i fluorescencji dekacyklenu i tribenzylodekacy-	
klenu	I
J. Kreisler. Über die Verteilung der Photoelektronen der M-Schale wasserstoff- ahnlicher Atome. — O rozmieszczeniu kierunkowem fotoelektronów z waretwy M	-
	1
O stałej diamagnetycznej helu	23
L. Job. Ein Beitrag zur Lösung der Frage nach dem Träger der im Queck- silberspektrum bei der Linie 2 2482,07 Å auftretenden Banden. — Przyczynek do zagadnienia o nośnikach nasm widma rteci w pobliżu prażka 1 2482 07 Å	
J. Roliński. Badania nad łukiem dużej mocy w polu magnetycznem. — Étude de l'arc électrique de grande puissance dans le champ magnétique	30
W. Daniewski. Étude sur la formation d'émulsions sous l'influence de vibra- tions ultra-sonores. — Badania nad szybkością powstawania emulsji pod wpływem drgać ultra-akustycznych	45
H Driemulski Arce dans l'air entre électrodes métalliques — Luki o elektro-	45
dach metalowych w powietrzu	51
J. Pawlikowski. Sur la distribution des charges spatiales dans l'arc électrique à mercure, — Badania nad rozkładem ładunków przestrzennych w łuku	
rtęciowym	59
T. Toniszewski i T. Maciejewski. Badania nad łukiem elektrycznym przy elek- trodach metalowych. — Étude sur l'arc électrique entre électrodes métal-	67
liques	07
Stanislaw Wachowski. Etude des miroirs réflecteurs. — Badania luster reflek- torowych	75
I Measonska Sur la répartition des intensités dans les bandes de fluorescence	
de la vapeur de mercure. — Rozkład natężeń w pasmach fluorescencji	81
pary Iteci	
W. Kessel. Sur le rôle de l'absorption de la raie excitatrice dans les spectres de résonance. — O roli pochłaniania prążka wzbudzającego w widmach	
rezonansowych	91
<ul> <li>A. Jabloński. Uber die Fluoreszenzausbeute in wässerigen Fluoreszeinlosungen bei antistokesscher Erregung. — O wydajności fluorescencji roztworów</li> </ul>	
wodnych fluoresceiny przy wzbudzeniu antistokesowskiem	97

	Page
S. Pieńkowski et J. Starkiewicz. Sur l'essai de la constatation par la photogra- phie de l'émission spontanée des neutrons. — Próba stwierdzenia metoda fotograficzną spontanicznej emisji neutronów	105
E. Kalinowska. Über die Erregung der Atomlinien bei der molekularen Ab- sorption im Cd-Dampf. — O wzbudzaniu prążków atomowych przy po- chłanianu cząteschowem w parze kodmu	111
St. Rafalowski. Über die Kernmomente der Te- und Se-Isotopen. — O momen- tach isdrowsch izotopów telluru i selenu	110
Ludwig Natanson. Sur la distribution des niveaux de vibration dans la vapeur d'iede — O rocktadrie staném osculacuinuch w parze iedu	125
Ludwik Wertenstein. Ciśnienie pary nasyconej radonu (notatka przedwstępna) — Saturation przesure of radon at low temperatures (preliminary note)	131
Henryk Jędrzejowski. O pewnym przykładzie ruchliwości atomów promienio-	
sur la surface des corps solides	137
nych. — Contribution à la connaissance de la diffusion des gaz très raréfiés	143
H. Herszfinkel i A. Wroncberg. W sprawie możliwości neutronowego rozpadu pierwiastków zwykłych. — Über die Möglichkeit des Neutronen-Zerfalls	
der gewöhnlichen Elemente	157
Silberamalgams	101
Hydrosole	181
Zenon W. Chraplywyj. O ujemnych poziomach energji w teorji D i r a c a. — On negative energy levels in D i r a c's theory	193
Z. Chraplywyj. O potencjale własnym elektronu w mechanice falowej. — Über das Eigenpotential des Elektrons in der Wellenmechanik	205
K. Gostkowski. Ein Versuch der Bestimmung vom Grenz-Äquivalentleitver- mögen aus dem Strömungsstrome. — Próba wyznaczenia granicznego prze- wodnictwa równoważnikowego z prądu przepływu	215
Feliks Joachim Wiśniewski. Remarques sur les niveaux doubles et triples. — O poziomach energetycznych podwójnych i potrójnych	219
A. Piekara. W sprawie interpretowania anomalij stałej dielektrycznej w emul- sjach. (Panu W. S. Ur bańskiem u w odpowiedzi). Über die Interpretation der DK-Anomalien bei Emulsionen. (Herrn W. S. Ur-	
bański zur Antwort)	225
<ul> <li>S. Mrozowski. Ober die Polarisation der ultravioletten Bandenfluoreszenz des Joddampfes. — O polaryzacji fluorescencji nadfiołkowej pary jodu</li> <li>S. Mrozowski. Protonenspin und Hyperfeinstruktur in Bandenspektren. —</li> </ul>	229
Wanda Kloskowska. Beobachtungen über die Fluoreszenz des Bleidampfes.	235
Aleksandra Trojecka. Sur l'absorption de la vapeur saturante de bismuth	239
O absorpcji pary nasyconej bizmutu	245

	Strona Page
R. Siksna. Über Fluoreszenzspektra des Antimondampfes angeregt durch Cd. Zn. und Mg-Funken	253
Bolesława Twarowska. Sur les changements du spectre des solutions du biacé- naphtylidène. I. L'influence du solvant sur le spectre de fluorescence et d'absorption. — O zmianach widma roztworów biacenaftylidenu. I. Wpływ	
Bolesiawa Twarowska. Sur les changements du spectre des solutions du bia-	267
cenaphryndene. 11. Influence de la temperature sur le spectre de fluores- cence. — O zmianach widma roztworów biacenaftylidenu. II. Wpływ temperatury na widmo fluorescencii	273
Woszczerowicz Saturnina. Über das Absorptionsspektrum des Dinaphtopyrons. — Widmo absorpcyjne dwunaftopyronu	283
Stanisława Dembicka. Sur l'influence de la température sur l'astérisme des cristaux O wpływie temperatury na asteryzm w kryształach	285
Roman Smoluchowski. The magnetic quenching of tellurium fluorescence. — Gaszenie fluorescencji pary telluru przez pole magnetyczne	291
Bohuslav Pavlik. Beitrag zur Theorie der Energie- und Spannungsverhältnisse im Gitterkreise eines mit induktiver Antennenankopplung und mit Sperr	
kreis verschenen Emplangers Marjan Puchalik. Die polaren Eigenschaften einiger Hydrierungsprodukte der Naphteline – Whenefei polarne nicktförsch woderswich nochodnych	299
naftalenu	305
Hg-Dampf. — O świeceniu opóźnionem pary rtęci wzbudzonej elektrycznie Maximilian Plotnikow jr. Über die Methodik der Strahlungsmessung mit den	311 1
Thermophotometer	335
clène. — O fluorescencji i czasie świecenia fluorocyklenu	357 5
les températures basses. — Przyrząd do wyznaczania spółczynników lep kości w niskich temperaturach	- 371
Henryk Niewodniczański. On "forbidden" lines in the spectrum of neutral lead under high-frequency excitation. — O linjach "wzbronionych" w łukowen widmie okowin przy wzbudzaniu wyładowaniami o wysokiej częstości	1
Feliks Joachim Wiśniewski. La constante diélectrique de l'hélium. — O state dielektrycznej helu	j . 383
Zdzisław Specht. Bemerkungen über die Bestimmung des spezifischen elek trischen Widerstandes pulverförmiger Substanzen Uwagi o mierzeni	-
oporu elektrycznego ciał sproszkowanych	• 393 e
radium dans quelques solvants organiques. — O elektrycznem przenoszeniu osadu czynnego radu w kilku cieczach organicznych	1 <sub>.</sub> . 409
<ul> <li>Z. Chrapiywyj. Uwagi do pracy p. t, O potencjale własnym elektronu w me chanice falowej''</li></ul>	- . 417 e
Kelvin Note sur les méthodes d'extrapolation pour le calcul de l'échell thermodynamique absolue $\psi$	e • 419

\$

11

125

. 219

町 時 時 時

**4**5

	Strona Page
V. Njegovan. Uber innere Thermodynamik	. 425
V Dolejsek. Sur une modification de la loi de Moseley	. 439
V Kunzl. Sur l'étude de l'absorption des rayons X dans l'anticathode de	u
tube ionique à tension basse	• 447
Li. Splait. Untersuchungen der periodischen Schwankungen von labilen Mo	-
lekularkomplexen um ihre Gleichgewichtslage	- 459
Errate	. 465



# SPIS RZECZY

4

32

Strona

TABLE DES MATIÈRES

Page	
Marja Makowiecka. Sur la fluorescence et la durée d'émission de fluorocy-	
clène. — O fluorescencji i czasie świecenia fluorocyklenu	
Marja Makowiecka. Un appareil de mesure des coefficients de viscosité dans	
les températures basses. — Przyrząd do wyznaczania spółczynników lepkości	
cieczy w niskich temperaturach	
Henryk Niewodniczański. On "forbidden" lines in the spectrum of neutral	
lead under high-frequency excitation. — O linjach "wzbronionych" w lu-	
kowem włamie ołowiu przy wzbuazaniu wyładowaniami o wysokiej częstości . 375	
Felix Joachim Wisniewski. La constante diélectrique de l'hélium. — O stalej	
atelektrycznej nelu	
Zazistaw Specht. Bemerkungen über die Bestimmung des spezifischen elek-	
trischen widerstandes pulverformiger Substanzen. — Uwagi o mierze-	
niu oporu elektrycznego cius sproszkowanych	
2. Klemensiewicz & M-lle K. Projekt. Sur le transport electrique du dépôt actif	
asadu czynnego zadu u kilku cieczach organicznach	
7 Chushlumai Ilman do Deservo to O zatarisla mila an 111	
chanice falowei''	
With I down of Lacomol Lo amptore de Clarence et 11/1 11 1 14	
vin (Note sur les méthodes d'extratolation hour le calcul de l'étable the	
modvnamique absolue 111)	
V Niegován Ther innere Thermodynamik	
V Deleval Sur une modification de la loi de Magaelan	
V. Dougless. Sur life indefinition de la foi de Moserey	
v. Aunzi. Sur l'etude de l'absorption des rayons A dans l'anticathode du tube	
folique a tension basse	
Ly. Spiau. Untersuchungen der periodischen Schwankungen von labilen Mo-	
Ewala	
Littelle	