

~~11058/11~~
CW
P.4/33

10

ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

„SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO”

Continuation des

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

TOM II — ZESZYT 3

VOLUME II — No 3



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. Ludwik Wertenstein, Profesor Wolnej Wszechnicy Polskiej

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

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

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

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

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

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

Adres Zarządu Głównego Towarzystwa

Adresse du Conseil de la Société]

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

Adres Redakcji „Acta Physica Polonica“

Adresse de la Rédaction des „Acta Physica Polonica“

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

Redaktor: *Prof. Dr. Stefan Pieńkowski*.

Wydawca: *Polskie Towarzystwo Fizyczne*.

ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

„SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO”

Continuation des

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

TOM II — ZESZYT 3

VOLUME II — N^o 3



WARSZAWA 1933

WYDANE Z ZASIĘKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ



SPIS RZECZY

TABLE DES MATIÈRES

	Strona Page
<i>R. Siksna.</i> Über Fluoreszenzspektra des Antimondampfes angeregt durch Cd-, Zn- und Mg-Funken	253
<i>Bolesława Twarowska.</i> Sur les changements du spectre des solutions du biacénaphtylidène. I. L'influence du solvant sur le spectre de fluorescence et d'absorption. — O zmianach widma roztworów biacenaftylidenu. I. Wpływ rozpuszczalnika na widmo fluorescencji i absorbcji	267
<i>Bolesława Twarowska.</i> Sur les changements du spectre des solutions du biacénaphtylidène. II. Influence de la température sur le spectre de fluorescence. — O zmianach widma roztworów biacenaftylidenu. II. Wpływ temperatury na widmo fluorescencji	273
<i>Woszczerowicz Saturnina.</i> Über das Absorptionsspektrum des Dinaphtopyrons. — Widmo absorpcyjne dwunaftopyronu	283
<i>Stanisława Dembicka.</i> Sur l'influence de la température sur l'astérisme des cristaux. — O wpływie temperatury na asteryzm w kryształach	285
<i>Roman Smoluchowski.</i> The magnetic quenching of tellurium fluorescence. — Gaszenie fluorescencji pary telluru przez pole magnetyczne	291
<i>Bohuslav Pavlík.</i> Beitrag zur Theorie der Energie- und Spannungsverhältnisse im Gitterkreise eines mit induktiver Antennenankopplung und mit Sperrkreis versehenen Empfängers	299
<i>Marjan Puchalik.</i> Die polaren Eigenschaften einiger Hydrierungsprodukte des Naphtalins. — Własności polarne niektórych wodorowych pochodnych naftalenu	305
<i>Konstanty Narhiewicz-Jodko.</i> Über das Nachleuchten im elektrisch erregten Hg-Dampf. — O świeceniu opóźnionem pary rtęci wzbudzonej elektrycznie	311
<i>Maximilian Plotnikow jr.</i> Über die Methodik der Strahlungsmessung mit dem Thermophotometer	335

OD REDAKCJI.

Wobec trudnego stanu finansowego wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Fizycznego, i w związku z uchwałą Zarządu Głównego, Redakcja „Acta Physica Polonica“ zwraca się do PP. Autorów z uprzejmą prośbą, by zechcieli ograniczyć rozmiary artykułów, nadsyłanych do druku w „Acta“ do granic istotnie niezbędnych, nie przekraczających 10 stron druku (łącznie ze streszczeniem w języku polskim). Koszty druku stron nadliczbowych pokrywać będą sami PP. Autorowie. Tekst powinien być redagowany w jednym z języków zachodnio-europejskich; streszczenie w języku polskim nie powinno przekraczać 1 strony druku.

R. Sikсна.

Über Fluoreszenzspektra des Antimondampfes angeregt durch Cd-, Zn- und Mg-Funken.¹⁾

*Fluorescencja pary antymonu, wzbudzona iskrami Cd, Zn i Mg.*²⁾

Streszczenie.

Fluorescencję pary antymonu badali Terenin i Genard. Terenin wykrył czysto atomową fluorescencję pary Sb, przyczem prążkami wzbudzającymi są prążki antymonu: 2311.5, 2175.9 i 2068.4 Å, będące więc zarazem prążkami absorbcyjnymi tej pary. Pozatem zaobserwowano we fluorescencji prążki: 2877.9, 2670.7, 2769.9 i 2598.1 Å (rys. 6 z prawej strony).

Przy wzbudzeniu łukiem rtęciowym Genard znalazł w obszarze 2900 — 3500 Å sześć seryj rezonansowych pary Sb₂, wzbudzonych przez prążki Hg 2925.5, 2967, 3022, 3126, 3132 i 3342 Å. Wzorowi seryjnemu daje Genard postać następującą:

$$\nu = \nu_0 - 277 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) + 0.68 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

W pracy niniejszej rozpatrzono inne zjawiska fluorescencyjne w parze Sb, które otrzymuje się przy wzbudzeniu pary Sb światłem iskier o elektrodach z różnych metali.

Aparatura stosowana przedstawiona jest na rys. 1.

Przy wzbudzeniu pary antymonu, zawartej w naczyniu kwarcowym A, światłem iskry kadmowej, stwierdzono występowanie we fluorescencji dwu prążków widma atomowego Sb: 2877.9 i 2311.5 Å (rys. 2 b i 3 I). Występowanie dwu tych prążków daje się łatwo wytłumaczyć: Linja 2311.5 Å jest prążkiem absorbcyjnym pary Sb; pochłania ona energię z sąsiedniego prążka Cd II 2312.9 Å, przyczem atom Sb przechodzi ze stanu ⁴S_{3/2} do stanu ⁴P_{1/2}. Powrót ⁴P_{1/2} → ⁴S_{3/2} daje prążek 2311.5 Å, przejście zaś ⁴P_{1/2} → ²D_{3/2} — prążek 2877.9 Å. Zjawisko to stwierdzono przy temperaturze pary 920° C i ciśnieniu, odpowiadającym tej tempera-

¹⁾ Zwei vorläufige Mitteilungen erschienen in C. R. 196, 1986, 1933 und 197, 134, 1933.

²⁾ Dwie notatki wstępne ukazały się w C. R. 196, 1986, 1933 i 197, 134, 1933.

turze. Przy obniżeniu ciśnienia (do odpowiadającego temp. 520°C) emisję wspomnianych prążków można było jeszcze stwierdzić, przy ciśnieniu, odpowiadającym 360°C , już nie występowała.

Przy wzbudzeniu pary Sb światłem iskry cynkowej znaleziono w widmie fluorescencji (rys. 4 c oraz 5, 1) następujące linie Sb : 2289.0, 2445.5 (bardzo słaba), 2528.5 (silna), 2598.1 (silna), 2670.7, 2877.9, 3029.8 i 3232.5 Å; pozatem w obszarze 2900—3500 Å pojawia się emisja o typie pasmowym. Temperatura pary nasyconej wynosiła 950°C ; przy obniżeniu ciśnienia (odp. 600°C) prążki wymienione pozostają widoczne, jakkolwiek są słabsze (rys. 4 b i 5.2). Na jednej z klisz stwierdzono obecność prążka 2311.5 Å, a jest rzeczą możliwą, że występują również linie 3504.5 i 3637.8 Å. Emisja pasmowa staje się w tych warunkach bogatsza i zmienia, być może, swój charakter. Zaobserwowane prążki Sb podano na schemacie poziomów na rys. 6.

Występowania atomowych prążków Sb przy wzbudzeniu iskrą Zn nie można objaśnić absorpcją atomową. Być może, iż światło iskry Zn jest pochłaniane przez cząsteczki antymonu, przyczem pojawianie się prążków atomowych w widmie fluorescencji byłoby wynikiem dysocjacji wzbudzonych cząsteczek Sb . Co wzbudza utwory o charakterze pasmowym, nie dało się dotychczas rozstrzygnąć wobec małego natężenia fluorescencji.

Przy wzbudzeniu iskrą magnezową udało się stwierdzić dwie nowe serje rezonansowe Sb_2 (rys. 7 a i 8). Prążkami wzbudzającymi są $Mg II$ 2929 i $Mg II$ 2937 Å. Serje te są najsilniejsze przy temperaturze pary nasyconej wynoszącej 920°C .

Dla serji wzbudzanej przez $Mg II$ 2929 Å otrzymano wzór seryjny:

$$\nu = 34\,543 - 269.5 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) + 0.57 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2,$$

dla serji zaś, wzbudzanej przez $Mg II$ 2937 Å:

$$\nu = 34\,451 - 269.3 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) + 0.48 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Jest rzeczą wysoce prawdopodobną, iż serje te należą do tego samego układu poziomów energetycznych cząsteczki Sb_2 , co serje wykryte przez Genarda. W tablicy I podano długości fali, oraz zmierzone i obliczone na podstawie przytoczonych wzorów liczby falowe poszczególnych wyrazów serjy.

Przy obniżeniu ciśnienia (do wartości, odpowiadającej temperaturze 520°C) pojawia się obok opisanych serjy nowe o wiele bogatsze widmo (ob. rys. 7 b i 9); długości fali oraz liczby falowe tego widma zestawiono w tabl. II. Prążki występują tu wprawdzie w określonych grupach, jednakże nie udało się ich dotychczas uporządkować.

Panu Profesorowi D-rowsi S. Pięnkowskiemu składam gorące podziękowanie za udzielenie mi miejsca w Zakładzie, za wskazanie tematu oraz za życzliwe rady i wskazówki udzielane mi w czasie wykonywania niniejszej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 20 lipca 1933.

Antimondampf besteht normal aus mehratomigen Molekülen. Bei bestimmten thermischen Verhältnissen ist es jedoch möglich, im Antimondampf solche optische Erscheinungen zu beobachten, die darauf hinweisen, dass deren Ursprung Sb_2 -Moleküle und Sb -Atome sind.

In seinen Untersuchungen über optische Anregung von Atomen und Molekülen hat Terenin¹⁾ gezeigt, dass im Antimondampf eine rein atomare Fluoreszenz zu beobachten ist. Diese Fluoreszenz wird nach Terenin durch folgende Sb -Linien angeregt: λ 2311,5 Å, λ 2175,9 Å und λ 2068,4 Å, die gleichfalls also die Sb atomare Absorptionslinien sind, was auch einige Arbeiten über Absorptionsspektren des Antimondampfes bestätigen.²⁾ In der Absorption entstehen diese Linien durch den Übergang des Atoms von dem unangeregten Zustand $^4S_{3/2}$ in die Zustände $^4P_{1/2}$ (2311,5 Å), $^4P_{3/2}$ (2175,9 Å) und $^4P_{5/2}$ (2068,4 Å). Die übrigen von Terenin in der Fluoreszenz beobachteten Linien haben ihren Ursprung in den Übergang von diesen drei 4P Niveaus nach zwei 2D Niveaus: $2877,9$ Å ($^4P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$), $2670,7$ Å ($^4P_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$), $2769,9$ Å ($^4P_{3/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$) und $2598,1$ Å ($^4P_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$). Die Temperatur des Dampfes, bei der Terenin diese atomare Sb -Fluoreszenz beobachtet hat, war $1100^\circ C$, der Dampfdruck entsprach einer Temperatur von $200^\circ C$ (hier ist zu bemerken, dass in der Literatur Angaben über den Dampfdruck des Antimondampfes unterhalb $1075^\circ C$ fehlen). Bei Erhöhung des Dampfdruckes (entsprechend Temperaturen bis $250^\circ C$) wird die Fluoreszenz stärker, bei noch höheren Drucken (entsprechend 300 — $350^\circ C$) wieder schwächer.

Der Grundgedanke beim Beginn der vorliegenden Untersuchungen war der, dass bei geeigneten experimentellen Verhältnissen eine Fluoreszenz des Antimondampfes zu erwarten wäre, die ihren Ursprung in molekularer Absorption hätte. Eine gewisse Begründung dafür kann man aus bisherigen Arbeiten über die Absorptionsspektren des Sb -Dampfes entnehmen.

1) A. Terenin, ZS. f. Phys. 37, 98, 1926.

2) A. L. Narayan and K. R. Rao, Phil. Mag. 50, (6), 647, 1925; R. V. Zumstein, Phys. Rev. 29, (2), 209, 1927.

So findet Grotrian¹⁾ in dem Antimondampf Absorptionsbanden, Narayan und Rao²⁾, neben atomaren Absorptionslinien in dem Gebiet λ 2250—2305 Å und λ 2830—3000 Å bandenartiges Absorptionsspektrum, Frayne und Smith³⁾ haben auch Banden beobachtet, dasselbe bestätigt auch Charola⁴⁾. Alle diese Hinweise über diese bandenartige Absorptionsspektren des Antimondampfes sind leider nicht genug exakt, denn der Zweck aller dieser Untersuchungen war die Auffindung der atomaren Sb-Absorptionslinien und wenn auch Banden beobachtet wurden, so ist darüber nur vorübergehend bemerkt. Als unsere Arbeit schon im Gange war, erfuhren wir, dass es Genard⁵⁾ gelungen war, Sb-Dampf mit intensiven Hg-Bogen zu erregen und im Gebiet λ 2900—3500 Å sechs Resonanzserien zu entdecken, die er dem Sb₂-Molekül zuschreibt. Die Hg-Linien, die diese Serien erregen, sind nach Genard: λ 2967, λ 3022, λ 3126 und λ 3132 Å. Zwei schwächere Serien seien durch Hg λ 2925,5 und λ 3342 Å erregt. Der Serienformel gibt Genard folgenden Ausdruck:

$$v = v_0 - 277 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 0,68 \cdot \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

In dieser Mitteilung wird über anderartige Fluoreszenzerscheinungen im Antimondampf berichtet, die man bei Erregung des Antimondampfes durch elektrische Funken verschiedener Metalle erhält⁶⁾.

Experimentelle Anordnung.

Die Apparaturanordnung ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Das Antimon befindet sich in einem 8 cm langen und 3 cm weiten zylindrischen Quarzgefäß *A*, das zwei planparallele Fenster und einen 14 cm langen Ansatzrohr *B* hat, um den Dampfdruck unabhängig von der Temperatur variieren zu können. Das Gefäß wurde vor dem Einbringen des Antimons längere Zeit mit Hg-Diffusionspumpen evakuiert und bis 1000° C erhitzt. Das verwendete Sb war Mercks chemisch reines Präparat. Vorher wurde es zweimal im Vakuum überdestilliert und dann in das Fluoreszenzgefäß eindestilliert und das Gefäß von der Hochvakuumleitung

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

²⁾ A. L. Narayan and K. R. Rao, l. c.

³⁾ J. G. Frayne and A. W. Smith, Phil. Mag. 1, (7), 732, 1926.

⁴⁾ F. Charola, Phys. ZS. 31, 457, 1930.

⁵⁾ J. Genard, Nature 131, 133, 1933. Herr Genard hat gütig Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski den Korrekturabzug seiner ersten Mitteilung (an die Belgische Königl. Akademie) über die erwähnten Untersuchungen schon im Dezember 1932 zugesandt.

⁶⁾ Vorläufige Mitteilungen: R. Siksna, C. R. 196, 1986, 1933, und C. R. 197. 134, 1933.

abgeschmolzen. Das Gefäß befand sich in einem elektrischen Ofen P_1 („Temperaturofen“). Um den Dampfdruck ändern zu können war diesem Ofen ein zweiter Ofen P_2 („Druckofen“) beigefügt. Das Ansatzrohr B wurde von dem Eisenrohr D umgeben, um die Temperatur des Druckrohrs

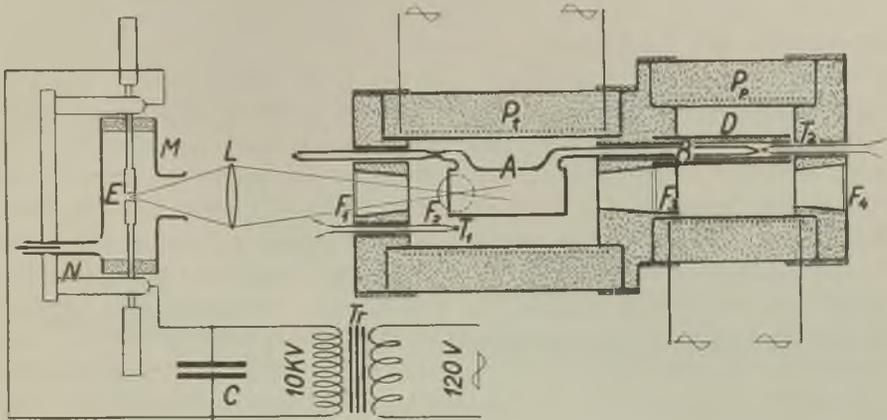


Fig. 1.
Apparaturanordnung.

gleichmässig zu erhalten. Die Temperaturen in den Öfen wurden mit den Thermoelementen T_1 und T_2 gemessen. Das erregende Licht von dem Funken E wurde durch eine Quarzlinse L konzentriert in das Gefäß A durch das planparallele Quarzfenster F_1 des Ofens P_1 geworfen. Das Fluoreszenzlicht wurde seitlich durch ein gleiches zweites Fenster F_2 beobachtet. Vor diesem Fenster befand sich ein Quarz-Flusspat-Achromat, welches das Fluoreszenzlicht auf den Spalt des Spektrographen konzentrierte. Der erregende Funken E wurde von einem Transformator Tr mit einem parallelgeschalteten Kondensator C gespeist. Um die Ausbreitung der giftigen Metaldämpfe, Metall- und Stickstoffoxyde in den Arbeitsräumen zu verhindern, wurde die Funkenstrecke nach einem Vorschlag von Doz. Dr. W. Kapuściński¹⁾ mit einem Glaszylinder M umgeben, das durch das Rohr N mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden war, welche alle schädlichen Produkte fortsaugte. Diese Einrichtung erwies sich ausserordentlich zweckmässig und bequem, besonders bei den bei dieser Arbeit erforderlichen langen Expositionen.

Es wurden Fuess'sche Spektrographen mit Quarzoptik verwendet: für die erste Feststellung der Erscheinungen — das kleine Modell mit einer

¹⁾ Herrn Doz. Dr. W. Kapuściński sage ich hierfür und auch für viele andere Ratschläge und Hilfsleistungen bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus. R. S.

Dispersion 50—60 Å/mm im betreffendem Spektralgebiet und das zweite grössere — mit einer Dispersion 13—15 Å/mm.

Experimentelle Ergebnisse.

Anregung mit *Cd*-Funken. Bei der Anregung des Antimondampfes mit *Cd*-Funkenlicht wurde mit dem kleinen Spektrographen folgende Erscheinung beobachtet. Es war nicht möglich, das von dem Gefäss und den Wänden des Ofens zerstreute Licht vollständig zu eliminieren und deshalb sind auf allen Platten auch die erregenden Funkenlinien sichtbar, was jedoch keine Störungen verursacht. In diesem Falle wurde eine Zunahme der Intensität der *Cd*-Linie λ 2881 Å beobachtet. Diese Linie ist im Funkenspektrum des *Cd* relativ schwach, schwächer als die *Cd*-Linie λ 2981 Å (Fig. 3, 2). In dem Spektrum des durch das Fenster F_2 zerstreuten Lichtes ist jedoch ihre Intensität sogar grösser als die Intensität der zwei starken *Cd*-Linien λ 2749 und λ 2573 Å. Die Dauer der Expositionen war 3—4 Stunden, Temperatur des Dampfes 900—950° C, Dampfdruck — entsprechend derselben Temperatur. Bei Erniedrigung der Temperatur des Druckofens bis 520° C ist die Erscheinung noch wahrnehmbar. Bei 360° C im Druckofen ist die Verteilung der Linienintensität im zerstreutem Licht normal, gleich der im Spektrum des *Cd*-Funkens.

Um die Erscheinung zu deuten wurde eine Aufnahme mit dem grösseren Spektrographen gemacht und, zwecks Vergleichung, oberhalb des Fluoreszenz-

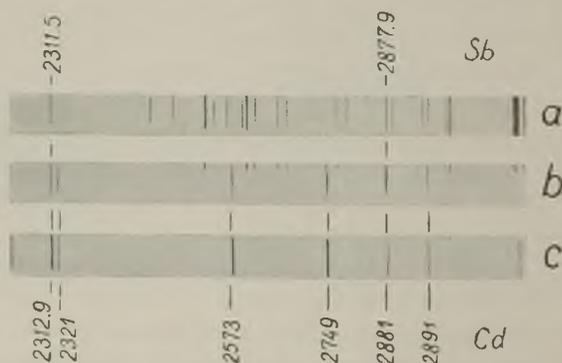


Fig. 2.

Erregung mit *Cd*-Funken. a) *Sb*-Funken, b) Fluoreszenzspektrum, $t = 920^{\circ} \text{C}$, $t_p = 920^{\circ} \text{C}$, Exposition 31 h, c) *Cd*-Funken.

spektrums das Spektrum des *Sb*-Funkens aufgenommen. Expositionszeit betrug 31 Stunden, Temperatur des Dampfes — 920° C, Dampfdruck — entsprechend derselben Temperatur. In Fig. 2. bedeutet a) das Spektrum

des *Sb*-Funkens, b) das Fluoreszenzspektrum und c) das Spektrum des erregenden *Cd*-Funkens. In Fig. 3. sind die Mikrophotogramme des Fluoreszenzspektrums (1) und des *Cd*-Funkenspektrums (2), aufgenommen mit dem kleinen Mollschen registrierenden Mikrophotometer, wiedergegeben. Aus dem Spektrogramm *b* (Fig. 2.) ist zu ersehen, dass die verstärkte *Cd*-Linie λ 2881 Å mit der *Sb*-Linie λ 2877,9 Å zusammenfällt und also diese Linie darstellt. Neben der *Cd*-Linie λ 2312,9 Å ist, besonders gut auf dem Mikrophotogramm 1 (Fig. 3.), noch eine Linie zu sehen, die sich als *Sb* λ 2311,5 Å erwies. Das Auftreten dieser beiden *Sb*-Linien lässt eine

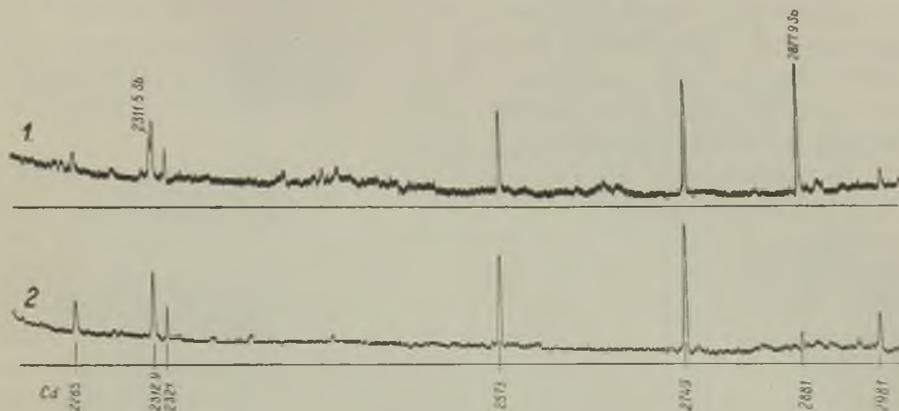


Fig. 3.

1. Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit *Cd*-Funken.

2. *Cd*-Funkenspektrum.

einfache Deutung dieser Erscheinung zu. Sie gehören beide zu einer von *Terenin* gefundenen Gruppe, wobei λ 2311,5 Å eine Absorptionslinie von *Sb* ist. Sie absorbiert die Energie von der benachbarten *CdII*-Linie λ 2312,9 Å; infolgedessen gelangt das *Sb* Atom von dem Zustand $^4S_{3/2}$ in den Zustand $^4P_{1/2}$. Der Rückfall $^4P_{1/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ gibt die λ 2311,5 Å, der Übergang $^4P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ — die Linie λ 2877,9 Å. Die Linie $^2D_{3/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ befindet sich im Ultrarot und ist nicht zu beobachten.

In diesem Fall haben wir also eine rein atomare Erregung der Fluoreszenz und auch in der Emission werden rein atomare *Sb*-Linien beobachtet.

Anregung mit *Zn*-Funken. Bei dieser Anregung werden im Fluoreszenzspektrum auch atomare *Sb*-Linien beobachtet, doch hat die Erscheinung einen anderen Charakter. Bei Dampftemperatur von $950^\circ C$ und Dampfdruck entsprechend derselben Temperatur, waren im Fluoreszenzspektrum folgende *Sb*-Linien zu erkennen: λ 2289,0, λ 2445,5 (sehr schwach), λ 2528,5 (sehr stark), λ 2598,1 (sehr stark), λ 2670,7, λ 2877,9,

λ 3029,8 und λ 3232,5 Å. Neben diesen atomaren Linien war in dem Gebiet λ 2900—3500 Å bandenartige Emission wahrnehmbar. Genügend durchexponierte Platten konnte man mit dem kleinen Spektrographen bei einer Exposition von 20 Stunden erhalten. Die zwei intensivsten Linien λ 2528,5 und λ 2598,1 traten schon nach 3—4 stündiger Exposition auf. Ein Versuch, das Spektrum mit dem grösseren Spektrographen aufzunehmen, gelang nicht. Selbst nach 75-stündiger Exposition waren auf der Platte nur die zwei obenerwähnten intensiven Linien wahrnehmbar. Man musste sich deshalb nur mit den Aufnahmen bei kleiner Dispersion begnügen, obwohl dabei der Charakter der bandenartigen Gebilde nicht festzustellen war. Um Klarheit darüber zu erhalten, müsste man eine intensivere Zn-Lichtquelle auffinden. Wegen der Schwäche der Fluoreszenz war es auch bisher nicht möglich, die erregenden Zn-Linien festzustellen, die das Erscheinen der atomaren Sb-Linien verursachen.

Bei Erniedrigung der Temperatur im Druckofen bis 600° C, verbleiben in dem Fluoreszenzspektrum dieselbe atomaren Sb-Linien, nur werden sie schwächer. Auf einer Platte ist noch die Linie λ 2311,5 Å beobachtet und es ist möglich, dass auch die Linien λ 3504,5 und λ 3637,8 Å vorhanden sind. Die bandenartigen Gebilde werden jetzt reicher, intensiver und ändern möglicherweise auch ihren Charakter. Bei Temperatur 400° C im Druckofen ist die Erscheinung zu schwach, um mit unseren Hilfsmitteln konstatiert zu werden. In Fig. 4 sind die mit Zn-Funken erregte Fluoreszenzspektren dargestellt: a) Zn-Funkenspektrum, b) Fluoreszenzspektrum bei Temperatur 950° C und Druck entsprechend 600° C, Exposition — 24 Stunden, und c) Fluoreszenzspektrum bei Temperatur 950° C und Druck — entsprechend derselben Temperatur, Exposition — 20 Stunden. Fig. 5 gibt Mikrophotogramme von diesen Spektrogrammen — 1. für Spektrogramm c (Fig. 4) und 2. für b (Fig. 4). Die Verzerrung der Linien im unterem Mikrophotogramm bei kürzeren Wellenlängen ist auf die unscharfe Einstellung des Spektrographen in diesem Spektralgebiet zurückzuführen: der Spektrograph war auf den bandenartigen Teil des Spektrums eingestellt. In dem Mikrophotogramm 2 ist hier die Änderung des Charakters der bandenartigen Gebilde klar zu sehen.

Die Termeinordnung des atomaren Sb-Spektrums ist von Mc Lennan und Mc Lay¹⁾, Charola²⁾ und Lang und Vestin³⁾ gegeben. Diese Einordnungen sind jedoch weder vollständig, noch eindeutig. Die beobachteten Sb-Linien kann man in folgendes Schema einreihen:

¹⁾ J. C. Mc Lennan and A. B. Mc Lay, Trans. of Royal Soc. of Canada, 21, 71, 1927.

²⁾ F. Charola, l. c.

³⁾ R. J. Lang and E. H. Vestin, Phys. Rev. 42, 233, 1932.

2289,0	$P'_{1/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$	2670,7	${}^4P_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$	} eine Gruppe
2445,5	${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$	3504,5	${}^4P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$	
2528,5	${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$	2311,5	${}^4P_{1/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	} eine Gruppe
3029,8	${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P'_{1/2}$	2877,9	${}^4P_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$	
3232,5	${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P'_{3/2}$	3637,8	${}^4P_{1/2} \rightarrow {}^2P'_{1/2}$	
2598,1	${}^4P_{5/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$			

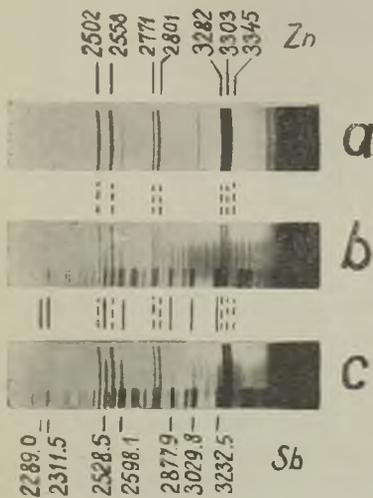


Fig. 4.

Erregung mit Zn-Funken. a) Zn-Funken, b) Fluoreszenzspektrum, $t = 950^\circ C$, $t_p = 600^\circ C$, Exposition 24h, c) Fluoreszenzspektrum, $t = 950^\circ C$, $t_p = 950^\circ C$, Exposition 20 h.

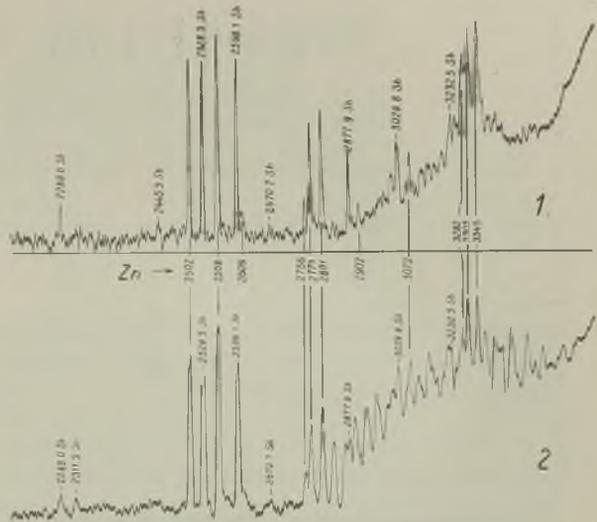


Fig. 5.

1. Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Zn-Funken, $t = 950^\circ C$, $t_p = 950^\circ C$. 2. Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Zn-Funken, $t = 950^\circ C$, $t_p = 600^\circ C$.

Dieses Schema ist in Fig. 6 wiedergegeben. Zum Vergleich sind rechts in das Schema die von Terenin in atomarer Sb-Fluoreszenz beobachteten Linien eingezeichnet. Neben den beobachteten Linien ist auch die Sb-Linie $\lambda 2769,9 \text{ \AA}$ eingezeichnet und es ist möglich, dass sie auch tatsächlich in dem Fluoreszenzspektrum vorhanden ist, denn neben ihr befindet sich in den Spektrogrammen die Zn-Linie $\lambda 2771 \text{ \AA}$, die wegen der kleinen Dispersion mit ihr zusammenfällt.

Da keine genügend starke Zn-Linie mit den atomaren Sb-Absorptionslinien zusammenfällt, so kann das Erscheinen der atomaren Sb-Linien in der Fluoreszenz nicht so erklärt werden, wie in dem vorigen Fall der Cd-Anregung. Es ist möglich, dass das Licht der Zn-Linien von

den *Sb*-Molekülen absorbiert wird, wobei das Erscheinen der *Sb* atomaren Linien im Fluoreszenzspektrum eine Folge von Dissoziation der optisch

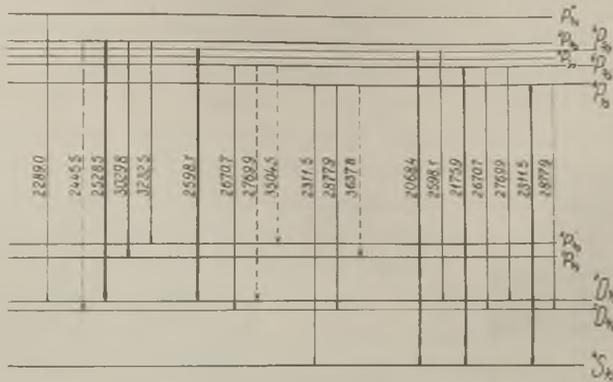


Fig. 6.

angeregten *Sb*-Moleküle ist. Wodurch die bandenartigen Gebilde erregt werden, ist wegen der schon oben erwähnten Schwäche der Fluoreszenz bisher nicht festzustellen.

Anregung mit *Mg*-Funken. Bei dieser Erregung gelang es, zwei neue *Sb*₂-Resonanzserien festzustellen. Die erregenden Linien sind *Mg* II λ 2929 und λ 2937 Å.

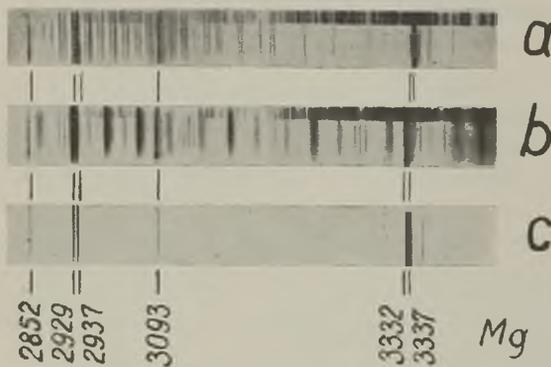


Fig. 7.

Erregung mit *Mg*-Funken. a) Fluoreszenzspektrum, $t = 920^{\circ} C$, $t_p = 920^{\circ} C$, Exposition 36^h , b) Fluoreszenzspektrum, $t = 920^{\circ} C$, $t_p = 520^{\circ} C$, Exposition 41^h , c) *Mg*-Funken.

In jeder Serie sind je ein antistokesches und 15 positive Terme beobachtet. Diese Serien sind am intensivsten bei Temperatur des Dampfes $920^{\circ} C$ und Dampfdruck entsprechend derselben Temperatur. Mit dem kleinen Spektrographen wurden genügend durchexponierte Platten nach 3—4-stündiger Belichtung erhalten, der grössere Spektrograph erforderte 24—36 Stunden Exposition.

Fig. 7. a) zeigt die Aufnahme dieser Serien mit dem grösseren Spektrographen. Fig. 8 ist das Mikrophotogramm dieser Aufnahme. Die Wellenlängen der Serienterme wurden durch Ausmessen der Platte mit Kom-

Tabelle I.

Serie erregt durch 2929 Å Mg II				Serie erregt durch 2937 Å Mg II			
ν''	λ Å	ν cm ⁻¹ gemess.	ν cm ⁻¹ berechn.	ν''	λ Å	ν cm ⁻¹ gemess.	ν cm ⁻¹ berechn.
0	2906	34 411	34 408	0	2914	34 317	34 316
1	2929	34 141	34 140	1	2937	34 048	34 048
2	2952	33 875	33 873	2	2960	33 783	33 781
3	2975	33 613	33 607	3	2985	33 501	33 514
4	2999	33 344	33 342	4	3008	33 245	33 249
5	3023	33 080	33 078	5	3032	32 982	32 984
6	3048	32 808	32 815	6	3056	32 722	32 721
7	3072	32 552	32 554	7	3081	32 457	32 458
8	3097	32 289	32 293	8	3106	32 196	32 197
9	3122	32 031	32 034	9	3132	31 928	31 936
10	3147	31 776	31 776	10	3157	31 676	31 676
11	3172	31 526	31 519	11	3182	31 427	31 418
12	3198	31 269	31 263	12	3207	31 172	31 160
13	3225	31 008	31 009	13	3236	30 903	30 903
14	—	—	30 755	14	—	—	30 647
15	3279	30 497	30 503	15	3289	30 404	30 392
16	3306	30 248	30 251	16	3318	30 138	30 138
17	—	—	30 001	17	—	—	29 885
18	3362	29 744	29 752	18	3373	29 620	29 633

parator festgestellt. Die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung überschreitet nicht 1 Å. Als Vergleichsspektrum diene das Spektrum des

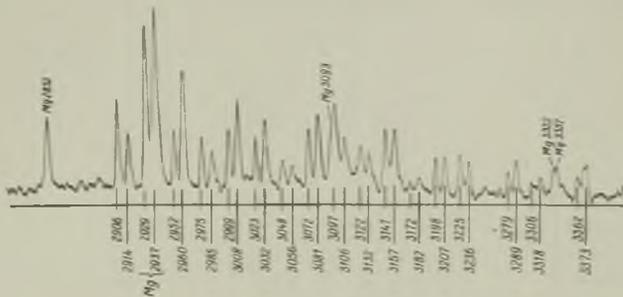


Fig. 8.
Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Mg-Funken,
 $t = 920^{\circ} C$, $t_p = 920^{\circ} C$.

Fe-Bogens. Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Konstanten der Serienformel bestimmt. Für die durch Mg II λ 2929 Å erregte Serie erhielt man die Formel:

$$\nu = 34\,543 - 269.5 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + 0.57 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Für die durch *Mg II* λ 2937 Å:

$$\nu = 34\,451 - 269.3 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + 0.48 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Wie aus den Formeln ersichtlich, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass diese Resonanzserien zu demselben System von Energieniveaus des *Sb*₂-Moleküls gehören, wie die von Genard gefundenen Serien. Die Tabelle I gibt die Wellenlängen, die gemessenen und nach angeführten Formeln berechneten Wellenzahlen der Serienterme.

Bei Erniedrigung der Temperatur des Druckofens bis 520° C erscheint neben den schon beschriebenen Serien ein viel reicheres und verwickelteres Spektrum. Die Erscheinung ist ähnlich der Änderung der bandenartigen Gebilde bei Erregung mit *Zn*-Funken. In Fig. 7 b) ist dieses Spektrum wiedergegeben, Fig. 9 zeigt das entsprechende Mikrophotogramm (worauf nur die Wellenlängen der Glieder der obenbeschriebenen Resonanzserien angegeben sind). Tabelle II gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen dieses verwickelten Spektrums. Die Linien sind wohl in bestimmten Gruppen gruppiert, jedoch ist es bisher nicht möglich sie irgendwie einzuordnen.

Tabelle II.

λ Å	ν cm ⁻¹		λ Å	ν cm ⁻¹		λ Å	ν cm ⁻¹	
2865	34 904	I	2990	33 445	III	3264	30 637	VII
2869	34 855		2992	33 423		3269,5	30 586	
2872	34 819		2997	33 367		3273,5	30 548	
2873	34 808		3001	33 322		3278	30 507	
2876	34 771		3004	33 289		3284	30 451	
2878	34 746		3005,5	33 273	3345	29 895	VIII	
2880,4	34 717		3057,5	32 707	3349	29 860		
2882,5	34 692		3060,3	32 677	3355,5	29 802		
2922,3	34 219		3064,5	32 632	3409	29 334	IX	
2925,4	34 187		3066	32 616	3418,5	29 252		
2929	34 141	3069,3	32 581	3424	29 206			
2932,5	34 100	3119	32 062	3429	29 163			
2937	34 048	3127,4	31 975	3433	29 129			
2940,5	34 008	3138,3	31 864	3440	29 070			
2942	33 990	3190,5	31 343					
		3193,5	31 314					
		3202,7	31 224					

Die Wellenlängen und Wellenzahlen der von Genard gefundenen Resonanzserien sind bisher nicht veröffentlicht. Deshalb war es nicht möglich sie und die auch in dieser Arbeit erwähnten, durch *Mg*-Funken erregten Serien

in entsprechende Energieniveaus einzureihen. Eine erschöpfende Antwort auf diese Frage wird man nur dann geben können, wenn die Sb_2 molekularen Absorptionsspektren bekannt sein werden.

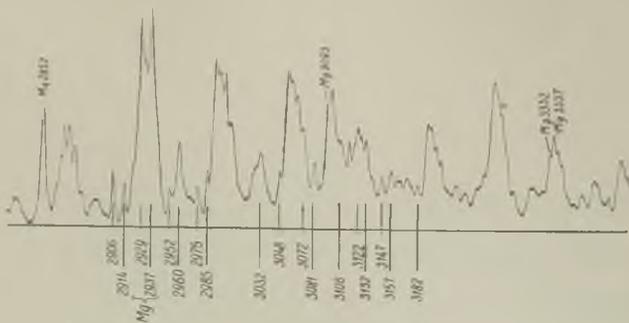


Fig. 9.

Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Mg -Funken,
 $t = 920^{\circ} C$, $t_p = 520^{\circ} C$.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die herzliche Aufnahme in sein Institut, für die Anregung zu dieser Arbeit und die fortwährende Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch dem Instytut Wschodni in Warschau und Kr. Morbergs Fond in Riga bin ich sehr verbunden für das Stipendium, das mir den Aufenthalt im hiesigen Institut ermöglichte.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 20. Juli 1933.

Bolesława Twarowska.

Sur les changements du spectre des solutions du biacénaphthylidène. I. L'influence du solvant sur le spectre de fluorescence et d'absorption.

O zmianach widma roztworów biacenaftylidenu. I. Wpływ rozpuszczalnika na widmo fluorescencji i absorpcji.

Streszczenie.

Rodzaj cząsteczek rozpuszczalnika wpływa, jak wiadomo, na wzajemne oddziaływanie cząsteczek w roztworze, a co za tem idzie i na jego fluorescencję, co też wykazał A. Jabłoński.¹⁾

W pracy niniejszej badano widma emisyjne i absorbcyjne roztworów biacenaftylidenu w różnych rozpuszczalnikach jak: w glicerynie, w alkoholu etylowym, izo-amyłowym, w orto, meta i para-xyłolach, oraz w mieszaninach gliceryny z alkoholem 1 : 3 i alkoholu z benzolem 1 : 1.

Wyniki zebrane są w tablicy 1 i przedstawione na szkicu 2; dla lepszego uwidocznienia zmian widma emisyjnego i absorbcyjnego są zaznaczone położenia maximów natężeń pasm w skali długości fali.

Jak widać z tych danych, występuje tu pewna regularność. W pierwszej grupie — stwierdzone zostało przesunięcie wszystkich maximów natężeń pasm fluorescencji w kierunku fal krótszych, co zdaje się być związanem ze zmniejszaniem gęstości rozpuszczalnika.

W drugiej grupie mamy podane długości fali dla maximów pasm absorpcyjnych i emisyjnych roztworów biacenaftylidenu w orto, meta i para-xyłolach, oraz w alkoholu izo-amyłowym. W tym przypadku stwierdzone zostało zamiast przesuwania wszystkich maximów pasm fluorescencji w jednym kierunku, ich skupianie się.

Długości fali dwu pasm środkowych zostają prawie bez zmiany, inne zaś zbliżają się wzajemnie, przyczem różnica dla IV-go pasma biacenaftylidenu w orto i para-xyłolu dochodzi do 252 Å.

¹⁾ A. Jabłoński, ZS. f. Physik 73, 460, 1931.



W absorpcji widzimy tu też podobną regularność: pasma naftalenowe zostają bez zmiany, inne zbliżają się nawzajem.

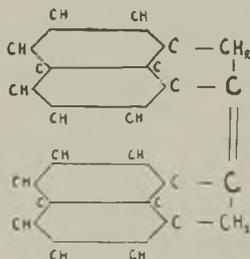
Cząsteczka biacenaftylicy, której wzór strukturalny jest podany niżej, ma, w porównaniu do innych pochodnych analogicznych n. p. do fluorocyklu, dwa atomy węgla związane podwójną wartością, odpowiedzialne głównie za fluorescencję (jak to wykazała Hurwicz), nieosłonięte grupami naftalenowymi. Tem można wytłumaczyć dość silny wpływ rozpuszczalnika na widmo fluorescencji i absorpcji biacenaftylicy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 21 czerwca 1933.

Le spectre de fluorescence et d'absorption de la solution du biacénaphthylidène dans le benzène a été déjà examiné par Bienkova et Hurwicz.¹⁾

On a trouvé 4 larges bandes de fluorescence vers 5034, 4628, 4158 Å et 7 bandes d'absorption vers 4035, 3805, 3607, 3418, 3235, 3138, 3075 Å. On peut attribuer les trois dernières bandes aux groupes du naphthalène qui se trouvent dans la molécule du biacénaphthylidène. Comme le montre la fig. 1, dans la molécule de celui-ci il y a deux atomes de carbone, doublement liés l'un à l'autre, chacun chargé d'un groupe d'acénaphthène.



BIACENAPHTYLIDÈNE $C_{14}H_8$

Fig. 1.

Il résulte de la théorie des centres de Jabłoński que la nature des molécules du solvant a une grande influence sur les forces inter-moléculaires du solvant et des molécules fluorescentes. Cette influence doit se manifester dans le spectre d'émission et d'absorption.

¹⁾ B. Hurwicz, Acta Phys. Pol. I, 340, 1932.

La molécule du biacénaphtylidène possède deux atomes de carbone, jouant le rôle décisif dans la fluorescence, qui ne sont pas entourés d'autres groupes, comme cela a lieu pour le fluorocyclène.

C'est en raison de cela que l'influence de la nature des molécules du solvant doit se manifester ici plus fortement que dans les autres composés chimiques analogues.

Nous avons examiné le spectre de fluorescence et d'absorption des solutions du biacénaphtylidène dans des divers solvants: glycérine, alcool éthylique et iso-amylque, orto, méta, para-xylène et dans les mélanges de glycérine avec l'alcool éthylique 1 : 3 et de benzène avec l'alcool éthylique 1 : 1.

Méthode expérimentale.

1. Pour obtenir la fluorescence du biacénaphtylidène nous avons employé comme source de lumière l'arc ordinaire au charbon. Le faisceau de lumière, concentré par une lentille, a été projeté dans la solution, contenue dans un vase en verre muni d'une fenêtre en quartz. La fluorescence était observée dans la direction perpendiculaire.

Toutes les photographies ont été prises au moyen d'un spectrographe à l'optique de verre de *Leiss*, à dispersion de 50 Å par 1 mm et sur des plaques panchromatiques „Kodak“.

Le temps de poses s'étendait de 8 minutes à 2 heures, p. ex. pour la solution du biacénaphtylidène dans la glycérine, qui montre une fluorescence très faible, car le biacénaphtylidène ne se dissout que difficilement dans la glycérine, et seulement au point d'ébullition, c.-à-d. à 290° C. Après le refroidissement il se précipite et la fluorescence s'éteint. Il a été nécessaire de diluer considérablement la solution obtenue et de la filtrer soigneusement plusieurs fois afin d'obtenir la solution dépourvue des suspensions. La concentration de la solution ainsi obtenue était de $13 \cdot 10^{-7}$ gr/cm³. Pour exciter la fluorescence de la solution dans l'alcool iso-amylque, on a pu employer seulement la lumière visible, car l'ultraviolet produit la décomposition, la solution jaunit et la fluorescence s'éteint.

2. En examinant le spectre d'absorption, nous nous sommes servi comme source de lumière d'une lampe d'incandescence en quartz à ruban en tungstène.

Le faisceau parallèle passait par une cuvette plane-parallèle d'absorption et tombait sur la fente du spectrographe.

L'épaisseur de la couche absorbante était de 0,5 à 1 cm pour les solutions saturées.

Pour les solutions du biacénaphtylidène dans la glycérine et dans l'alcool éthylique, nous avons employé des concentrations plus grandes, en chauffant les solutions jusqu'à 80° à 100° C. — En effet, il était impos-



sible d'obtenir des bandes d'absorption dans des conditions ordinaires de température, la concentration étant très faible; l'augmentation de l'épaisseur de la couche augmente aussi l'absorption donnée par le solvant.

Les résultats.

Les résultats sont réunis dans le tableau I et dans le schéma (fig. 2).

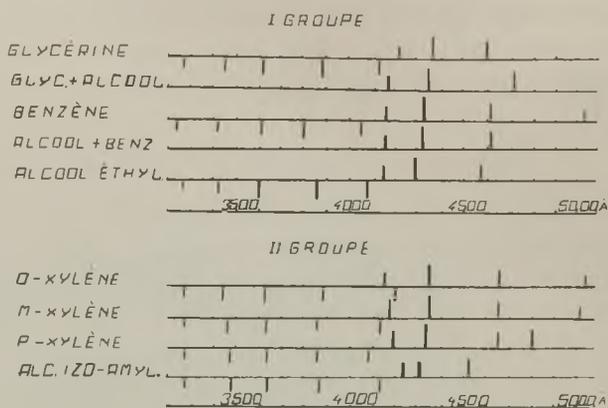


Fig. 2. ⊥ bandes de fluorescence, ⊤ bandes d'absorption.

Tableau I.

Les longueurs d'onde des maxima des bandes d'absorption et d'émission de la solution du biacénaphthylidène dans les divers solvants.

Solvant		Absorption				Fluorescence				
		*)	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
I-er groupe	Glycérine	3274	3440	3615	3890	4120	4230	4375	4600	—
	Glycérine avec alcool éthyl. 1 : 3	—	—	—	—	—	4168	4350	4710	—
	Benzène	3235	3418	3607	3805	4035	4158	4343	4628	5034
	Alcool éthyl. avec benzène 1 : 1	—	—	—	—	—	4160	4395	4628	—
	Alcool éthyl.	3274	3425	3599	3861	4070	4140	4295	4580	—
II-er groupe	Orto-xylène	3274	3440	3625	3890	4200	4150	4352	4648	5052
	Méta-xylène	3274	3460	3625	3861	4120	4170	4360	4610	5012
	Para-xylène	3274	3470	3625	3861	4093	4198	4345	4650	4800
	Alcool amylique-iso	3274	3475	3825	3861	4120	4240	4310	4520	—

*) Bandes de naphthalène.

Nous voyons ici une régularité.

Les longueurs d'onde des maxima d'intensité des bandes de la fluorescence se déplacent vers le violet dans le premier groupe; cela paraît être lié (peut être accidentellement) avec la diminution de la densité du solvant, à l'exception du spectre de fluorescence de la solution de biacénaphthylidène dans la glycérine, dont nous parlerons plus tard.

Nous n'observons pas cette régularité dans l'absorption.

Dans le deuxième groupe nous avons réuni des longueurs d'onde des maxima des bandes de fluorescence et d'absorption des solutions du biacénaphthylidène dans l'orto, méta, para-xylène et dans l'alcool iso-amylque.

Les molécules des xylènes possèdent des différents moments dipolaires: pour l'orto-xylène $0,52 \cdot 10^{-18}$, pour le para — 0, et pour l'alcool iso-amylque — $1,82$.

Nous voyons qu'il n'y a pas d'augmentation, ou de diminution des longueurs d'onde de toutes les bandes, comme on l'observe dans le premier groupe, mais les bandes se resserrent dans le spectre aussi bien de fluorescence que dans celui d'absorption.

Les deux bandes 4352 \AA et 4648 \AA ne changent presque pas leurs longueurs d'onde, les autres se rapprochent mutuellement.

La différence de la longueur d'onde de la même bande d'émission dans l'orto et para-xylène est 252 \AA .

Nous trouvons cette régularité également dans le spectre d'absorption. Les bandes du naphthalène ne changent pas leurs longueurs d'onde, les autres se rapprochent, mais pas si fortement que dans le spectre de fluorescence.

Dans le spectre de fluorescence de la solution de biacénaphthylidène dans la glycérine, nous observons un double rôle du solvant: l'augmentation des longueurs d'onde de toutes les bandes et leur rapprochement.

Résumé des résultats.

On a examiné les spectres de fluorescence et d'absorption des solutions du biacénaphthylidène dans les divers solvant: la glycérine, l'alcool éthylique et iso-amylque, l'orto, méta, para-xylène et dans les mélanges de glycérine avec l'alcool éthylique 1 : 3 et du benzène avec l'alcool éthylique 1 : 1.

Nous avons constaté que:

1. Les longueurs d'ondes des maxima d'intensité des bandes de fluorescence se déplacent vers le violet ce qui paraît être lié (peut être accidentellement) avec l'augmentation de la densité du solvant pour le I-er groupe dans le tableau 1.

2. On observe le rapprochement des bandes de fluorescence et d'absorption pour les solutions du biacénaphtylidène dans l'orto, méta, para-xylène et l'alcool iso-amylque. La plus grande différence de la longueur d'onde de la même bande d'émission dans l'orto et para-xylène est 252 Å.

3. Ce rapprochement est plus accentué dans le spectre de fluorescence que dans celui d'absorption.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 21 juin 1933.

Bolesława Twarowska.

Sur les changements du spectre des solutions du biacénaphthylidène. II. Influence de la température sur le spectre de fluorescence.

O zmianach widma roztworów biacenaftylidenu. II. Wpływ temperatury na widmo fluorescencji.

Streszczenie.

W pracy niniejszej badano wpływ temperatury na widmo fluorescencji roztworów biacenaftylidenu.

Przy obniżaniu temperatury fluktuacje gęstości maleją, maleje więc i fluktuacja energii wzajemnego oddziaływania cząsteczek rozpuszczalnika i cząsteczek fluoryzujących (J a b ł o ń s k i)¹⁾. Wobec tego pasma emisyjne rozmyte w temperaturze pokojowej, w temperaturach dostatecznie niskich powinny wykazać zróżniczkowanie.

W tym celu zbudowaną została aparatura, pozwalająca zbadać fluorescencję roztworów, czy to w stanie ciekłym, czy też stałym w temperaturach od $+15^{\circ}$ do $-180^{\circ}C$.

Szkic jej jest podany na rys. 1, gdzie:

L — lampa rtęciowa, D — diafragma, S_1 S_3 — soczewki kwarcowe, S_2 — szklana, z — zwierciadło niklowe, w — szkło W o o d'a, odcinające prążki rtęci w obszarze widma fluorescencji biacenaftylidenu i pochłaniające daleki nadfiolet, gdzie leżą pasma pochłaniania samych rozpuszczalników, które w niskich temperaturach bez użycia tego filtru dawałyby fosforescencję widzialną; B — blok miedziany, opatrzony prętem ϕ ; N — dewar kwarcowy o dwu podwójnych płasko-równoległych okienkach; T — termo-ogniwo z niklu i nichromu, wycechowane na niskie temperatury; K — mały, ścięty ukośnie blok miedziany, na którego powierzchni umieszcza się warstwę zestaloną fluoryzującą, albo też zamiast niego wstawia się naczynko kwarcowe płasko-równoległe.

¹⁾ A. J a b ł o ń s k i, ZS. f. Physik 73, 460, 1931.

Temperaturę żądaną otrzymujemy przez odpowiednie chłodzenie pręta ciekłym powietrzem.

Wyniki otrzymano następujące:

1. Rozmyte pasma fluorescencji biacenaftylidenu w temperaturze pokojowej, w miarę jej obniżania rozpadają się stopniowo na coraz większą liczbę wąskich (fig. 2) pasemek.

2. Stopień zróżniczkowania zależy nie tylko od temperatury, ale i od rodzaju rozpuszczalnika, co widać wyraźnie z tablicy przytoczonej oraz fig. 4 i 5.

3. Największe zróżniczkowanie pasm otrzymano dla zestalonego roztworu biacenaftylidenu w orto-xytolu w -180°C (fig. 2 i 4), tylko zaś wyostrenie pasm w acetonie (fig. 5).

4. Zostało stwierdzone ukazanie się nowego pasma 4090 \AA , (najbardziej krótkofalowego), w widmie fluorescencji roztworu biacenaftylidenu w orto- i meta-xytolach, oraz w eterze.

5. Przy stopniowym obniżaniu temperatury rozkład natężeń w widmie emisyjnym ulega zmianie (fig. 3).

6. Pasma fluorescencji roztworu biacenaftylidenu w acetonie przesuwają się w kierunku fal dłuższych przy obniżeniu temperatury do -180°C (tablica).

7. Długości fal dwu najsilniejszych pasm fluorescencji biacenaftylidenu w orto, meta, para-xytolach są te same (fig. 3).

Dalsze badania fluorescencji roztworów biacenaftylidenu w niskich temperaturach są w toku.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 21 czerwca 1933.

Le présent travail a pour but l'étude du spectre de fluorescence des solutions du biacénaphthylidène aux basses températures.

Nous savons que les molécules fluorescentes dans les solutions sont entourées de tous les côtés par les molécules du solvant. En raison des fluctuations de densité, l'énergie intermoléculaire varie également. Lorsque nous abaissons la température, les fluctuations d'énergie diminuent aussi, et c'est pourquoi chaque bande d'émission qui est large dans les conditions ordinaires, devient plus étroite dans les températures basses.

Nous avons donc examiné le spectre de fluorescence des solutions du biacénaphthylidène en fonction de la température.

Jusqu'à présent les divers auteurs ont étudié la fluorescence du benzène ou d'autres composés chimiques aux températures de l'air et de l'hydrogène

liquide. Les températures intermittentes entre 0 et -180°C n'ont été utilisées que rarement.

En voulant étudier l'évolution du spectre, il a été nécessaire d'appliquer un appareil permettant d'obtenir les températures entre $+15^{\circ}$ et -180°C . Dans ce but on a employé le dispositif expérimental suivant:

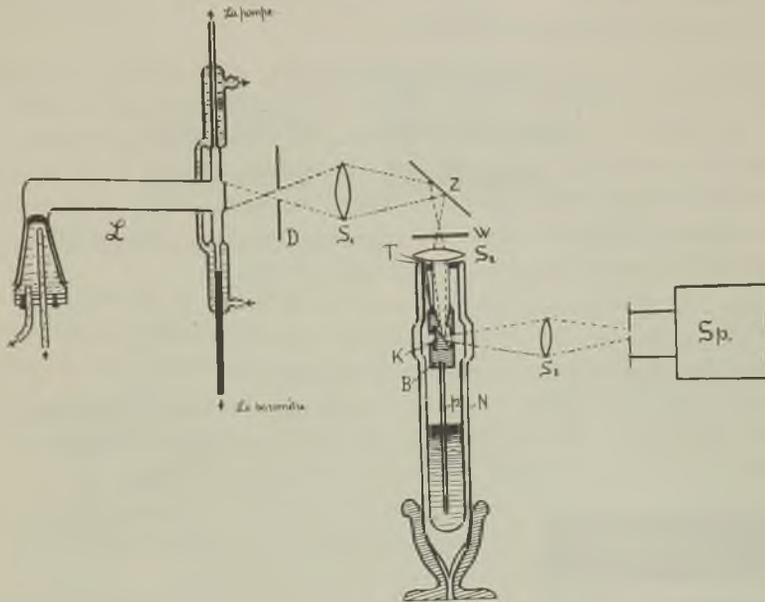


Fig. 1.

Appareil.

L'appareil se compose d'un bloc *B* en cuivre à deux ouvertures latérales, et une troisième qui se trouve en haut. Cette pièce est munie d'une tige également en cuivre de 15 cm de longueur et de 6 mm de diamètre. A l'intérieur de ce bloc on a mis une petite cuvette, ou un cylindre de cuivre, coupé obliquement. Tout l'appareil est disposé dans un vase de Dewar *N* à deux fenêtres doubles planes-parallèles.

En changeant convenablement le niveau de l'air liquide, on peut obtenir la température désirée. On la détermine à l'aide d'un couple thermoélectrique *T* en nickel-nichrome, étalonné pour les températures basses.

La fluorescence est excitée par la lumière d'une lampe à mercure, bien refroidie, du modèle employé souvent dans notre laboratoire. Les autres source de lumière donnent une fluorescence trop faible, si l'on prend soin d'éviter la diffusion de la lumière excitatrice.

L'emploi de l'arc au carbone et des filtres convenables n'a non plus abouti aux résultats désirés.

La lumière de la lampe L , après avoir passé par un diaphragme D et une lentille S_1 , en quartz, se reflète dans un miroir L en nickel, passe par un filtre en verre de Wood et rencontre une seconde lentille S_2 , donnant un faisceau fortement condensé sur le plan d'une couche de la solution examinée.

La lumière de fluorescence est concentrée par une lentille S_3 sur la fente d'un spectrographe Sp .

Le verre Wood joue ici un double rôle: d'un côté il absorbe les raies de mercure situées dans le domaine de fluorescence du biacénaphtylidène, de l'autre — l'ultra-violet lointain, où se trouvent les bandes d'absorption des solvants. Grâce à cette absorption, on n'a pas obtenu des spectres visibles de phosphorescence des solvants aux températures basses.

Les spectrogrammes obtenus étaient photométrés à l'aide d'un micro-photomètre thermoélectrique enrégistreur de Moll.

Résultats.

Voici les résultats que nous avons obtenus:

Le spectre de fluorescence des solutions du biacénaphtylidène est composé de bandes qui sont larges dans les conditions ordinaires et se résolvent en bandes étroites, lorsque la température baisse.

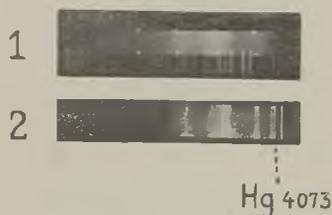


Fig. 2.

Non seulement la température, mais aussi la nature du solvant semble jouer un rôle dans ce phénomène.

Les bandes étroites paraissent les plus nombreuses dans le spectre de la solution du biacénaphtylidène dans l'ortoxylène à $-180^{\circ}C$ (fig. 2).

Comme on le voit, chaque bande se divise en quelques bandes étroites, alternativement fortes et faibles, lorsque la température passe de $+16^{\circ}C$ à $-180^{\circ}C$.

Une bande nouvelle, qu'on n'observe pas à la température normale, apparaît alors du côté des ondes courtes (vers 4090 \AA).

La fig. 4 représente quelques courbes de noircissement des spectrogrammes, obtenus pour la solution du biacénaphtylidène dans l'orto-xylène aux températures: (1) de la chambre, (2) -45° , (3) -75° , (4) $-180^{\circ}C$.

En comparant les spectres d'émission aux différentes températures, on voit que la répartition d'intensité varie avec la température. Ce phénomène se manifeste surtout dans le spectre de la solution du biacénaphtylidène dans le para-xylène (fig. 3). Les maxima des bandes se déplacent et leur intensités relatives changent.

Cela semble indiquer que la probabilité de passage ne demeure pas constante pour une fréquence donnée, mais dépend de la température.

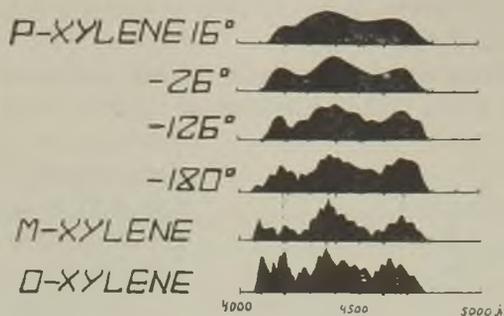


Fig. 3.

A la température normale, les positions des maxima d'intensité dans le spectre d'une solution du biacénaphthylidène dans l'orto-xylène diffèrent de celles qu'on observe dans ceux des solutions du biacénaphthylidène

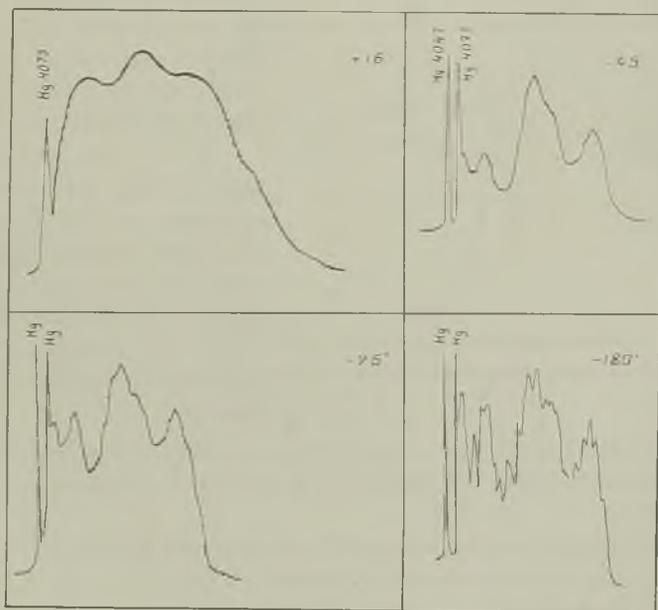


Fig. 4.

dans le para-xylène et le méta-xylène. Toutefois, à $-180^{\circ}C$ deux des multiples bandes ont la même longueur l'onde dans les solutions m.-, o.- et p.-xylènes (tableau et fig. 3).

L'évolution du spectre lié avec la variation de la température est la plus prononcée dans le cas de la fluorescence du biacénaphthylidène dans l'o.-xylène. Elle est moins marquée pour la solution dans le m.-xylène et la plus faible pour le p.-xylène.

Dans l'alcool iso-amylque on peut encore distinguer les maxima des bandes étroites. Dans l'éther éthylique et l'acétone elles deviennent plus pointues et nous remarquons l'augmentation de l'intensité des parties à plus grandes longueurs d'onde pour l'acétone (tableau 1 et fig. 5).

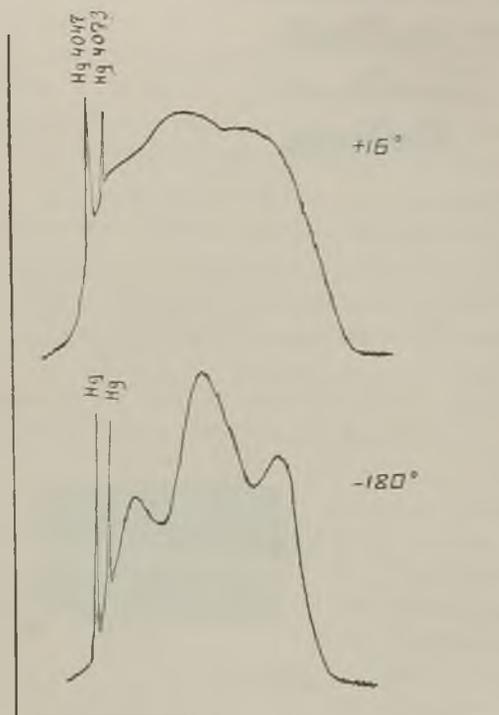


Fig. 5.

La solution du biacénaphthylidène dans l'éther éthylique à la température -180° est cristalline. Dans la couche fluorescente on aperçoit aisément de petits cristaux. Par contre, la solution dans l'alcool iso-amylque se fige en une masse surfondue, qui s'étire légèrement, mais l'évolution du spectre est plus marquée dans le second cas.

Si la solution du biacénaphthylidène dans l'alcool iso-amylque est réellement amorphe, cela pourrait indiquer que c'est la nature de molécules du solvant et non leurs groupements en cristaux qui a une influence prépondérante sur le spectre.

Il est remarquable que, en général, le nombre des bandes de fluorescence diminue lorsque les moments dipolaires des molécules du solvant augmentent.

On pourrait supposer que chaque bande large du spectre de fluorescence à la température ordinaire est une *séquence* des bandes de vibration, comme l'admet Pringsheim¹⁾ pour le benzène.

On pourrait essayer d'interpréter ces résultats par la voie suivante:

Le déplacement des maxima des bandes vers les ondes longues quand la densité du solvant augmente (note précédente, tableau 1, fig. 2) pourrait

¹⁾ Pringsheim, Handbuch der Physik, XXIII/1, 245, 1933.

être interprété comme une diminution de la différence d'énergie entre l'état électronique excité et l'état normal. Cela est représenté sur la schéma de la fig. 6. Les lignes accentuées marquent les niveaux excités pour la densité plus grande.

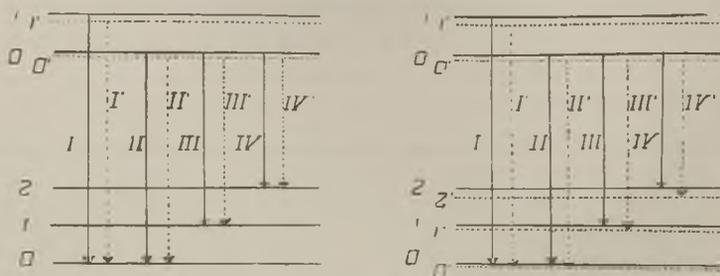


Fig. 6.

On voit que la fréquence de chaque bande doit diminuer. Le passage I' — remplace I, II'—II etc.

Le rapprochement des bandes dans les spectres de fluorescence pour de différentes solutions du deuxième groupe du tableau de la note précédente¹⁾, pourrait être expliqué par une diminution d'énergie des liaisons et par l'abaissement des niveaux de vibration de l'état normal, ainsi que de l'état excité.

La grandeur de cet abaissement dépendrait du nombre quantique de vibration. Dans ce cas, le second niveau normal et le premier niveau excité subissent la plus forte diminution d'énergie.

Sur le schéma ci-dessus on peut voir que la bande extrême du côté des ondes courtes se déplace vers les ondes longues, et celle du côté des ondes longues — vers les ondes courtes. C'est ce qui veut dire que les bandes se rapprochent.

La fig. 6 représente seulement les premiers termes de séquence.

Nous pourrions, peut être, expliquer l'évolution du spectre de fluorescence, provoquée par l'abaissement de la température, comme une division de chaque séquence en bandes simples de vibration, avec un changement possible de la répartition d'intensité qui est une fonction de la température.

Pour expliquer la différence du degré d'évolution du spectre de fluorescence des solutions du biacénaphthylidène dans de divers solvants à la température $-180^{\circ}C$, on pourrait s'appuyer sur les idées de Jabłoński.²⁾

¹⁾ Les changements du spectre de biacénaphthylidène. I. Influence du solvant sur le spectre de fluorescence et d'absorption.

²⁾ A. Jabłoński, ZS. für Physik 73, 460, 1931.

D'après sa conception du „centre de fluorescence“, l'énergie intermoléculaire qui dépend de la nature du solvant a une grande influence sur la fluorescence, en changeant les niveaux de vibration.

La plus basse température de $-180^{\circ}C$, dans laquelle nous avons examiné la fluorescence, peut ne pas être suffisamment basse pour que les bandes d'émission des solutions dans quelques solvants puissent se différencier (p. e. la solution dans l'éther éthylique et l'acétone).

L'étude des diverses questions qui sont posées ici est actuellement en cours.

Résumé des résultats.

On a examiné la fluorescence des solutions du biacénaphtylidène dans des divers solvants aux températures basses variant de $+15^{\circ}C$ à $-180^{\circ}C$.

On a construit un dispositif expérimental qui a permis d'examiner le spectre de fluorescence du liquide ou des couches solides, aux différentes températures basses.

On a constaté que:

1. Les bandes de fluorescence des solutions de biacénaphtylidène, qui sont larges dans les conditions ordinaires, se différencient en un plus grand nombre des bandes étroites, à mesure que la température baisse.

2. Le nombre des bandes étroites dépend de la nature du solvant.

3. La plus grande différenciation à la température $-180^{\circ}C$ a été obtenue pour la fluorescence de la solution du biacénaphtylidène dans l'orto-xylène.

Dans la solution du biacénaphtylidène dans l'acétone à la température $-180^{\circ}C$, on ne constate que la diminution de la longueur d'onde des bandes, sans aucune différenciation.

4. On a constaté l'apparition d'une nouvelle bande 4090 \AA dans les spectres de fluorescence des solutions du biacénaphtylidène dans l'orto, méta, para-xylène et dans l'éther éthylique.

5. La répartition d'intensité dans le spectre de fluorescence est la fonction de la température.

En terminant, je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à M. le Professeur Dr. S. P i e ń k o w s k i, dont les indications précieuses ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail, ainsi qu'aux conseils du Dr. A. J a b ł o ń s k i.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 21 juin 1933.

Woszczerowicz Saturnina.

Über das Absorptionsspektrum des Dinaphtopyrone.

Widmo absorpcyjne dwunaftopyronu.

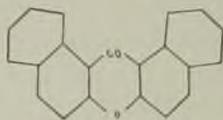
Streszczenie.

Badano widmo absorpcyjne roztworów benzenowych dwunaftopyronu ($C_{21}H_{12}O_2$) o różnych stężeniach i stwierdzono, że składa się ono z trzech wyraźnych pasm. Długości fali odpowiadające maximom tych pasm podane są w tekście niemieckim.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 8 lipca 1933.

Das Dinaphtopyron ($C_{21}H_{12}O_2$) tritt in Gestalt von kleinen weissen Kristallen auf. Sein Schmelzpunkt beträgt $194^{\circ} C$, es ist leicht in Benzol löslich. Zu der vorliegenden Untersuchung wurden Benzollösungen verwendet, so dass der Spektralbereich bis 2850 \AA nach kurzen Wellenlängen hin den Messungen zugänglich war, da das kurzwelligere Gebiet vollständig durch das Benzol absorbiert wurde. Als Lichtquelle, die ein weit ins Ultraviolett reichendes, kontinuierliches Spektrum lieferte, diente eine Quarzlampe mit glühendem Wolframband, die sich im Brennpunkt einer Quarzlinse befand. Das so erhaltene parallele Lichtbündel fiel auf ein mit planparallelen Quarzfenstern versehenes Absorptionsgefäss mit der zu untersuchenden Substanz und nach Durchgang desselben auf den Spalt eines Spektrographen. Die Dicke der absorbierenden Schicht betrug 5 cm.



Es wurden folgende Konzentrationen verwendet:

1 mg : 1 cm ³	1 mg : 8 cm ³	1 mg : 75 cm ³
1 „ : 2 „	1 „ : 10 „	1 „ : 100 „
1 „ : 4 „	1 „ : 25 „	1 „ : 300 „
1 „ : 5 „	1 „ : 50 „	1 „ : 500 „
		1 „ : 1000 „

Bei der Konzentration 1 mg/1000 cm³ wurden dünnere (2 mm—5 mm) Schichten verwendet. Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe. Die Anwendung dieser dünnen Absorptionsschichten liess keine neuen Absorptionsbanden auftreten.

Als Ergebnis dieser Untersuchung gelang es, drei Absorptionsbanden des Dinaphtopyrons zu erhalten, deren Maxima bei folgenden Wellenlängen gelegen sind:

$$3\,540 \text{ \AA}, \quad 3\,375 \text{ \AA}, \quad 3\,075 \text{ \AA}.$$

Der Versuch, die Fluoreszenz des Dinaphtopyrons durch Einstrahlung des Kohlenbogenlichtes zu erregen, führte zu keinem positiven Ergebnis.

Herrn Prof. Dr. S. P i e ń k o w s k i spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge die er mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilt hat.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 8. Juli 1932.

Stanisława Dembicka.

Sur l'influence de la température sur l'astérisme des cristaux.

O wpływie temperatury na asteryzm w kryształach.

Streszczenie.

Zagadnienie asteryzmu powstało w związku z badaniami rentgenowskimi nad mechanicznie odkształcanymi kryształami. Według poglądów, których przedstawicielem jest *Z w i c k y*, kryształ w stanie naturalnym składa się z szeregu równolegle ułożonych elementów jednorodnych, posiadających mniejszą spójność na granicy, niż wewnątrz. Pod działaniem siły mechanicznej elementy owe ulegają wzajemnym przesunięciom, przy czem proces ten wywołuje charakterystyczne zmiany w obrazie rentgenowskim kryształu. Wiązka promieni *X* padając na kryształ odkształcony odbija się wewnątrz elementów odchylonych od położenia normalnego i tworzy w ten sposób na rentgenogramie wydłużone smugi asteryczne zamiast punktów *L a u e'g o*. W związku z tym poglądem na zjawisko asteryzmu powstało zagadnienie, czy pod wpływem czynników zewnętrznych siły napięć, istniejące między poszczególnymi elementami, mogą zmienić w jakikolwiek sposób ich wzajemne ułożenie. W pracy tej uwzględniliśmy ogrzewanie jako czynnik, mogący mieć wpływ na asteryzm wytworzony w kryształach.

Metoda postępowania była następująca: odkształcony kryształ fotografowano metodą *L a u e'g o*, następnie ogrzewano go w różnych temperaturach w piecu elektrycznym i po każdorazowym oziębieniu powtarzano fotografię. Odkształcenie było wykonywane przy pomocy prasy. Pierwsze doświadczenie przeprowadzono z solą kamienną. Grubość poszczególnych kryształów wynosiła od 0,5 do 1 mm. Ciśnienie było wywierane na płaszczyznę (001), obciążenie zmieniało się od 600 do 800 gr na 1 mm². Odkształconą sól ogrzewano w temperaturach między 200° C a 700° C w przeciągu czasu od 1/2 do 4 godzin. Zbadano w ten sposób dzie-

się kryształów, przyczem na otrzymanych fotografjach nie zauważono żadnych zmian w wyglądzie smug asterycznych pod wpływem ogrzewania. Jak widać na załączonych fotografjach (rys. 3, 4, 5) poszczególne smugi np. oznaczone literami (*a* i *b*) pozostają zupełnie niezmienione po ogrzaniu kryształu do 700°C .

W podobny sposób jak sól został zbadany glin monokrystaliczny, którego grubość wynosiła $1,15\text{ mm}$. Obciążenie wywołujące asteryzm było zmieniane od 2 do 5 kg na 1 mm^2 . Temperaturę grzania zmieniano między 300°C a 700°C . Wyniki doświadczenia okazały się takie same jak dla soli. Oprócz tego przeprowadzono badania nad zmianą asteryzmu w wypadku dostatecznie silnych odkształceń, przy których na skutek ogrzania występowała rekrytalizacja glinu. Poniżej temperatury rekrytalizacji asteryzm nie wykazywał żadnych zmian, co widać na fotografii (6, 7). Dopiero w miarę rozwoju rekrytalizacji smugi asteryczne powoli znikają (fotografia 8) przyczem na ich miejsce występują nowe punkty interferencyjne, charakterystyczne dla danej przemiany. Poza wymienionymi kryształami przeprowadzono jeszcze doświadczenie z gipsem, którego cienkie blaszki odkształcano przez wygięcie, poczem ogrzewano między 60° a 130°C . Również w tym przypadku nie zauważono żadnych zmian w asteryzmie.

Reasumując wyniki można stwierdzić, że we wszystkich zbadanych przypadkach, w których rekrytalizacja nie występowała, ogrzewanie nie wywierało żadnego wpływu na wytworzony asteryzm. Przy silniejszych odkształceniach układ kryształów przechodził już bezpośrednio w nowe ugrupowanie na skutek rekrytalizacji. A więc przesunięte elementy mozaiki w kryształach odkształconym nie posiadają tendencji powrotu do normalnego ułożenia nawet pod wpływem ogrzewania kryształu w wysokich temperaturach.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 14 lipca 1933.

L'examen des cristaux aux rayons X par la méthode de Laue a révélé que l'aspect des radiogrammes des cristaux à l'état normal se modifie quand ils sont soumis à l'action des forces extérieures. Les taches d'interférence de Laue ne sont pas localisées, chacune d'elles se déplace en donnant lieu à une strie radiale. Les radiogrammes prennent alors un aspect d'étoiles. D'une manière générale, tous les cristaux déformés montrent aux rayons X ce phénomène connu sous le nom d'astérisme. Pour expliquer ce phénomène on avait admis d'abord que les efforts ex-

térieurs amènent un glissement qui a presque toujours pour résultat une distortion ou une courbure des plans réticulaires, ceux-ci se transformant approximativement en surfaces curvilignes. La réflexion des rayons X se produit alors sur des surfaces cylindriques, d'où allongement des tâches et production des traînées radiales. Mais cette hypothèse n'était pas correcte, parce que si nous l'admettions nous serions obligés de supposer que cette distance réticulaire change sa grandeur. Cependant l'expérience faite au moyen des rayons X monochromatiques n'avait pas indiqué aucun changement de cette distance. On admet actuellement à la suite des travaux théoriques de Zwick y que les cristaux possèdent la structure, constituée par les cellules séparées, dont la surface n'est pas dans les mêmes conditions physiques que l'intérieur. Aussi la force de cohésion est plus forte dans l'intérieur que sur la surface. Les recherches expérimentales de M^{lle} Manteuffel¹⁾ sur le développement de l'astérisme dans le sel gemme ont mis en évidence que les „cellules de Zwick y“ changent sa position par glissement et rotation sous l'influence de la force mécanique. Dans les cristaux normaux toutes les cellules sont arrangées parallèlement, dans les cristaux déformés les différentes familles des plans réticulaires sont inclinées les unes par rapport aux autres, comme l'indiquent les esquisses:

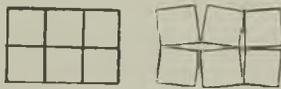


Fig. 1.

Les radiogrammes des cristaux déformés permettent d'estimer quelle a été l'intensité d'effort subi et de déterminer sa direction. Dans les cristaux soumis à une compression intense des tensions internes naissent entre les divers blocs cristallins. On peut se demander jusqu'à quel point les tensions existantes entre les deux blocs sont capables de modifier leur position respective.

Dans le travail présent on a étudié l'influence du traitement thermique sur la transformation éventuelle de la structure des cristaux astérisés.

Voici la méthode employée. En éclairant au moyen des rayons X un cristal déformé par pression on obtient sur la plaque photographique de stries d'astérisme. On les voit sur la planche, figure (3) notées par les lettres a et b . Après le chauffage de ce cristal dans un four électrique jusqu'à la température désirée et pendant le temps déterminé on examinait de nouveau l'échantillon aux rayons X . D'abord on a étudié par cette méthode les cristaux du sel gemme, dont l'épaisseur était d'ordre 1 mm. La dé-

¹⁾ Irena Manteuffel, C. R. Soc. Pol. V, 343, ZS. f. Phys. 70, 109, 1931.

formation du cristal a été effectuée parallèlement à une face (100). La pression appliquée varie entre 600 et 800 gr par 1 mm². On constate qu'à mesure que la pression augmente les stries d'astérisme s'allongent et au long d'elles se forment des taches séparées de *Laue*. Par la comparaison des clichés obtenus pour dix cristaux déformés on peut constater que les stries ne sont pas changées après le traitement thermique des cristaux. Ce fait est montré par les trois photographies (3, 4 et 5) sur la planche. La figure (3) correspond au cristal déformé mais non chauffé; les fig. 4 et 5 représentent les photographies du même échantillon qui a été soumis au chauffage jusqu'à 400° C et 700° C pendant 30 minutes. Il en résulte donc que la structure des cristaux déformés ne se modifie nullement même jusqu'à les températures élevées. A partir de 600° C, la diffusion générale des rayons donne un voile continu très prononcé des plaques, qui rend difficile l'examen de modifications des tâches d'interférence en général et des stries d'astérisme en particulier. Le même phénomène de la diffusion générale des rayons par les cristaux du sel gemme chauffés à une température élevée a été observé par *Rinne*.¹⁾

Ensuite on a étudié les lames d'aluminium unicristallines d'épaisseur 1,15 mm. Le cristal a été soumis à des pressions variant de 2 kg jusqu'à 5 kg par 1 mm². On a obtenu de cette façon un astérisme. Le cristal a été chauffé jusqu'à la température de 300 à 700° C. A 740° C le cristal commence à fondre. Les résultats des expériences ont été les mêmes que pour le sel gemme. Une série des clichés obtenus pour un cristal déformé et chauffé jusqu'à 700° C ne montre aucun changement dans l'aspect des stries d'astérisme.

Il était intéressant d'étudier les modifications éventuelles de l'astérisme dans les lames monocristallines d'aluminium déformées suffisamment pour permettre leur récrystallisation. Les expériences sur la récrystallisation des fils d'aluminium unicristallins faites par *Karnopf* et *Sachs*²⁾ donne une relation entre le degré de la déformation et la température de la récrystallisation. D'après la courbe tracée par ces auteurs on peut constater l'absence de la récrystallisation pour de très faible déformation. Afin d'étudier les changements d'astérisme pendant la récrystallisation sous l'influence du chauffage il a été nécessaire de produire la déformation suffisamment forte. On a produit cette déformation dans un cristal unique par l'étirement. Pour les charges appliquées la température de la récrystallisation était près de 460° C. Au dessous de cette température on ne peut pas observer aucune différence dans l'aspect des stries d'astérisme. Les stries d'astérisme se manifestent nettement sur le radiogramme d'un

1) *E. Rinne*, ZS. f. Krist. 64, 455, 1926.

2) *Karnopf* et *Sachs*, ZS. f. Phys. 42, 283, 1927.

Planche.

Sel gemme



Fig. 2. Cristal naturel

a *b*



Fig. 3. Cristal déformé



Fig. 4. Cristal déformé,
chauffé à la temp. de 600^o C

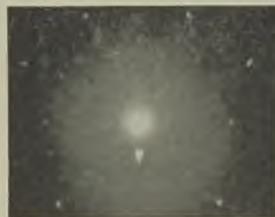


Fig. 5. Cristal déformé,
chauffé à la temp. de 700^o C

Aluminium



Fig. 6. Cristal déformé

a



Fig. 7. Cristal déformé,
chauffé à la temp. de 460^o C

a



Fig. 8. Cristal déformé,
chauffé à la temp. de 500^o C

a



Fig. 9. Cristal déformé,
chauffé à la temp. de 550^o C

cristal déformé, fig. (6) sur la planche. La photographie, fig. (7), obtenue pour le même cristal, mais après son recuit à la température de 460°C révèle les premières tâches de la récrystallisation; les stries d'astérisme ne sont d'ailleurs pas encore modifiées. Mais on peut constater à l'aide d'analyse des radiogrammes la disparition successive des stries, si on étudie les cristaux recuits à la température de plus en plus élevée. On voit p. ex. sur la planche (fig. 8 et 9) que la strie *a* devienne plus faible, plus diffusée, tandis que les autres ont déjà disparu. Au lieu des stries d'astérisme on obtient alors les nouvelles tâches de Laue des cristaux provenant de la récrystallisation. La récrystallisation d'une substance donnée est liée avec la modification de la structure interne et se manifeste par le changement de l'orientation des éléments cristallins.

La dernière substance cristalline examinée ici a été le gypse. Une lame mince de gypse a été soumise à la courbure. La plupart des cristaux de gypse, pris parmi les cristaux naturels, montre l'astérisme. Les cristaux ont été chauffés à la température de 60°C à 130°C et ensuite examinés aux rayons X. Aux températures plus élevées que 130°C les cristaux de gypse passent à l'état amorphe. Les clichés obtenus permettent d'établir que l'astérisme observé dans cette substance ne change nullement, de la même façon que dans les autres substances étudiées.

R é s u l t a t s.

Si la déformation effectuée dans un cristal est relativement faible pour qu'on puisse atteindre par le chauffage la récrystallisation, le traitement thermique n'influence pas l'astérisme existant dans les cristaux déformés. Ces cristaux montrant l'astérisme à l'examen par les rayons X, se comportent dans ce cas comme un système non déformé. Si la déformation dépasse la limite pour laquelle la récrystallisation peut se produire, l'astérisme disparaît à mesure que la récrystallisation avance. Ces résultats démontrent que dans la mosaïque formée dans un cristal par les efforts extérieurs, les éléments qui la composent n'indiquent pas de tendance au retour à l'état initial du cristal même aux températures plus élevées.

Je me permets d'exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur Dr. S. P i e ś k o w s k i pour la bienveillance avec laquelle il a bien voulu me guider au cours de ce travail.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Roman Smoluchowski.

The magnetic quenching of tellurium fluorescence.¹⁾

Gaszenie fluorescencji pary telluru przez pole magnetyczne.

Streszczenie.

Wygaszanie fluorescencji pary jodu w silnych polach magnetycznych zostało wytłumaczone przez Van Vlecka, który oparł swoje rozważania na wynikach doświadczeń Turnera. Podobieństwo między tem zjawiskiem a predysocjacją, pozwoliło uważać je jako skutek bezpromienistego przejścia ze stanu statecznego w stan nietrwały, które, jak wiadomo, może zachodzić w warunkach, odpowiadających przecięciu krzywych potencjalnych na wykresie Francka - Condon'a. Działanie pola polega na przełamaniu tej reguły wyboru (Kronig), która takie przejście w normalnych warunkach uniemożliwia.

Zjawisko to, znane dotychczas tylko dla jodu, zostało znalezione w parze telluru. Wprawdzie krzywe potencjalne dla Te_2 nie są dostatecznie znane, aby można było bezpośrednio przewidzieć możliwość zjawiska, jednak pewne dane z prac Heila i Hirschlaffa oraz wnioski z teorii Van Vlecka pozwalały przypuszczać istnienie potrzebnych warunków.

Fluorescencję wzbudzano prążkami Hg 4 358 oraz 4 046 Å w naczynku kwarcowym, zamkniętem w bloku miedzianym, który stanowił połączenie między dwoma miedzianymi prętami. Każdy pręt był wsunięty w odpowiedni piec elektryczny F_1 i F_2 ; trzeci piec F_3 , obejmujący wąską odnogę naczynka, pozwalał dowolnie regulować ciśnienie pary. W ten sposób, w małym obszarze pomiędzy biegunami można było otrzymać jednostajną wysoką temperaturę oraz używać silnych prądów w piecach, co ze względu na bliskość silnego pola przy zwykłych piecach byłoby niemożliwym. Wnętrze bloku było wyłożone mika, w celu zabezpieczenia naczynka przed zmatowieniem przez odpadający ze ścian bloku CuO . Pola używane dochodziły do 28 000 gausów przy odstępnie biegunów 2 cm oraz

¹⁾ A more detailed publication appeared in *ZS, f. Physik*, 85, 191, 1933.

średnicy ich płaszczyzn 12 mm. Serja 4 358 jest silniej wygaszana niż serja 4 046 (tabela), przyczem jej prążki antistokesowskie są osłabiane mniej niż stokesowskie. Poza tem nieregularności natężeń, występujące wewnątrz serji 4 358 niezakłóconej, uwydatniają się w stopniu wygaszenia poszczególnych linii. Prążki stokesowskie dla $n = 6, 9, 12$ i t. d., słabsze od średniej natężeń swoich sąsiadów, są wygaszane silniej niż pozostałe. Ten wynik, jak i wskazana różnica w zachowaniu się prążków stokesowskich i antistokesowskich, nie jest w zgodzie z przypuszczeniem, że działanie pola magnetycznego ogranicza się do sumarycznego zmniejszenia ilości cząstek znajdujących się w stanie górnym danej serji.

Możliwość wy tłumaczenia obserwowanych odstępstw od teorii Van Vlecka wskazano w ZS. f. Phys., l. c.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Manuskrypt otrzymany dn. 2 sierpnia 1933.

I. The quenching influence of the magnetic field on visible iodine fluorescence was discovered by Steubing¹⁾ in 1913 and later investigated more exactly by Wood and Ribaud²⁾, Turner³⁾, Genard⁴⁾, Berg⁵⁾, Oldenberg⁶⁾ and others. This phenomenon, originally explained by Franck and Grotrian⁷⁾ as a dissociation of the iodine molecules, was afterwards interpreted as the perturbation of one of the energetic states of the molecule. Since Oldenberg's research on the influence of magnetic field on absorption of iodine had a negative result, the effect of quenching had to be regarded as the perturbation of the upper, excited, state.

Turner in his investigations of the dependence of the quenching upon the frequency of the exciting light obtained a strong maximum for $\lambda: 5100$ to 5300 \AA . This result suggested to Turner the existence of an analogy between this effect and the predissociation and permitted its explanation as radiationless transition into an unstable state. Such

¹⁾ W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 1181, 1913; Ann. d. Phys. 58, 55, 1919; Ann. d. Phys. 64, 673, 1921.

²⁾ R. W. Wood and G. Ribaud, Phil. Mag. 27, 1009, 1914.

³⁾ L. A. Turner, Zeits. f. Phys. 65, 464, 1930; Phys. Rev. 38, 574, 1931; Phys. Rev. 41, 627, 1932.

⁴⁾ J. Genard, Zeits. f. Phys. 77, 791, 1932.

⁵⁾ W. Berg, Zeits. f. Phys. 79, 89, 1933.

⁶⁾ O. Oldenberg, Zeits. f. Phys. 57, 186, 1929.

⁷⁾ J. Franck and W. Grotrian, Zeits. f. Phys. 6, 35, 1921.

a transition can occur in a situation represented on the Franck-Condon diagram as the crossing point of a stable and an unstable curve when the conditions of the so-called Kronig's selection rules are fulfilled. This was the origin of the Van Vleck's theory of quenching¹⁾, which considers the effect in iodine (and perhaps also in other elements) as the breaking down of a selection rule which forbids radiationless transition. In iodine predissociation does not occur because the transitions admissible in respect to the rules of symmetry correspond to $\Delta J = \pm 1$, which is in dissaccord with Kronig's $\Delta J = 0$ rule. According to Van Vleck's theory this rule is broken down by the magnetic field and the excited molecule can dissociate.

I investigated a similar effect²⁾ for visible resonance series of tellurium (Te_2). The potential curves of Te_2 are not known very exactly, but the works of O. Heil³⁾ and E. Hirschlaff⁴⁾ permitted the inference that there may exist special conditions necessary for magnetic quenching. Moreover, the comparatively large atomic weight of tellurium suggested that the spin-orbit interaction might be sufficiently strong to be the deciding factor between the stable and unstable states, a circumstance of considerable importance in the quenching of iodine fluorescence⁵⁾.

II. Experimental arrangements.

In order to secure definite and unquestionable results, the volume of the excited vapour must not extend outside the region of the uniform field between the poles of the magnet, and furthermore, the pressure and temperature should be readily changeable. The using of ordinary electric furnaces was not possible because of the strong cooling effect of the iron poles and also because of the close proximity of the region of the intense magnetic field.

The quartz tube T consisted (see figures 1 and 2) of a cubic part of about 1 ccm intended for excitation of the fluorescence, and of a 15 cm long branch containing a small quantity of distilled tellurium (Merck, Darmstadt). The first part of the tube was enclosed in a copper block B which had two quartz windows W , for exciting light and for purpose of observation. The contour of the block fitted well into that of the conic poles of the magnet M . This block was joined to two copper bars C , each put into suitable electric furnaces F_1 and F_2 . Thus one obtained a uniformly high temperature, as the cooling had no great influence now, and

¹⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 40, 544, 1932.

²⁾ R. Smoluchowski, Nature, 131, 914, June 24, 1933; ZS. f. Phys., 85, 191, 1933.

³⁾ O. Heil, Zeits. f. Phys. 74, 18, 1932.

⁴⁾ E. Hirschlaff, Zeits. f. Phys. 75, 315, 1932.

⁵⁾ See Van Vleck, loc. cit.

also the large distance between the region of the intense magnetic field and the electric circuits allowed the use of sufficiently strong currents. A separate electric furnace F_3 surrounded the branch of the tube, thus rendering possible the changing of the pressure. All the inside of the block was lined with mica L in order to avoid spoiling of the tube by falling bits of CuO . A special arrangement permitted the pushing of the tube along

its axis to get the fluorescent vapour into the middle of the field.

The water-cooled electro-magnet used in these experiments produced, by 2 cm distance between the poles and the 12 mm diameters of the poles,

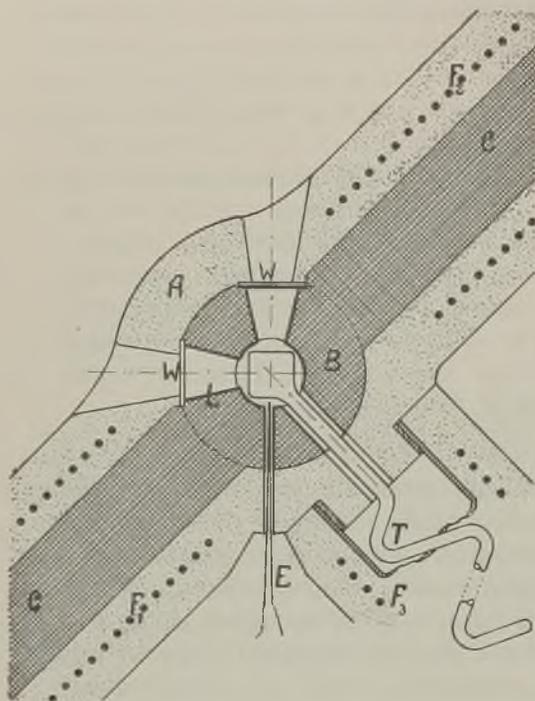


Fig. 1.

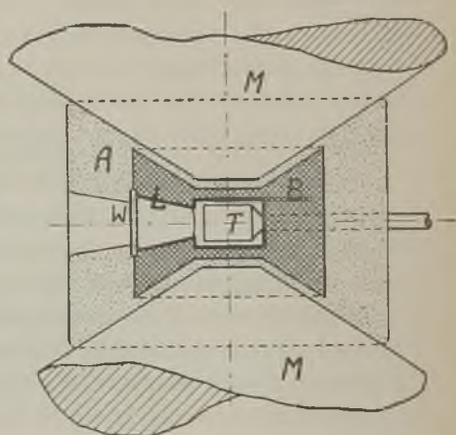


Fig. 2.

Fig. 1 and Fig. 2: Schema of the furnaces. T -Quartz tube, B -Copper block, C -Copper bars, W -Quartz windows, L -Mica, E -Thermocouple, F_1 F_2 and F_3 -Electric furnaces, M -Magnet.

fields up to 28 000 gauss. The 25-amp. mercury lamp used for excitation of the fluorescence was put in 1 m distance from the centre of the poles in order to avoid any disturbance of the discharge by the field. The resonance series excited with mercury lines $\lambda\lambda$ 4 358 and 4 046 Å, were photographed on a *Leiss* spectrograph with a dispersion of about 33 Å/mm, and their intensity found with a *Moll* microphotometer. The strong diffusion of the exciting light caused by the small dimensions of the tube permitted control of the intensity of the lamp. Special intensity marks were made on the plates with a *Zeiss* step-weaker, which made it possible to

calculate the relative intensities for each wave length separately. The times of exposure did not exceed two hours which assured adequate stability of temperature. The experimentally determined differences of intensity of fluorescence, in conditions assumed to be identical, were smaller than 1 to 2 per cent. The strength of the magnetic field was constant to 150 gauss, that is about half per cent.

III. Results.

a) *Quenching of the fluorescence.* In order to avoid any possible changes in the conditions of excitation, the photograph in the presence of the field was taken between the taking of two photographs without the field, the times of exposure being of course identical. The choice of suitable temperature and pressure conditions played an important rôle in the amount of the quenching. For comparatively high pressures (for instance at saturation pressure for a temperature of $700^{\circ}C$) the intensity of fluorescence was large, but the short time of life of the molecules in the excited state distinctly diminished the probability of quenching.

The most evident results were obtained at the temperature of $620^{\circ}C$ and a pressure equal to the pressure of saturated vapour when having the temperature of 480° to $520^{\circ}C$. The quenching was easily seen on the plate even without photometering.

b) *The dependence of quenching upon the frequency of the exciting light.* As one approaches to the point of intersection of potential curves, the probability of radiationless transition increases. Therefore if one uses for tellurium the interpretation of quenching given by Turner and Van Vleck in the case of iodine, then the frequency of the exciting light corresponding to the maximal quenching indicates that critical point. The mean quenching of the $\lambda 4358$ series was always larger than for the $\lambda 4046$ series; so for instance in a field of 26 000 gauss the first series was weakened about 35 per cent while the other one was weakened only 15 per cent (see the table). The line $\lambda 4046 \text{ \AA}$ excites the molecules to an oscillation state $n = 19$ which lies rather close to the level of dissociation for the upper state; the line $\lambda 4358 \text{ \AA}$ corresponds more or less to a level half way between the bottom of the upper state and the level of dissociation. So one can only suppose that the point of intersection lies somewhere in the vicinity of the oscillation state $n = 10$.

c) *The dependence of the quenching upon the serial number of the line in a series.* Interesting results were obtained by the closer examination of the quenching for different lines in one series which, according to the supposition that only the upper

Table I.

Series	n	Per cent	Mean quench.
4358	0	18	24
	1 ¹⁾		
	2	24	
	3	31	
	4	exc.	
	5	33	
	6	35	34
	7	32	
	8	33	
	9	37	
	10	32	
11	32		
4046	12	39	15
	13	33	
	14	33	
	15	35	
	1	exc.	
	3	15	
	5	15	

state is perturbed, ought to be independent from the number of the line. The resonance series²⁾ of $\lambda 4358 \text{ \AA}$:

$$\nu = 23930 - 250,4n + 0,53n^2 \quad (\text{I})$$

was measured for eleven Stokes- and three anti-Stokes lines, others being too weak for an exact estimation of the changes of their intensity. The probable error in the percentage of quenching (marked on the figure 3 with short vertical lines) was smaller than 2 to 3 per cent, that is 8 to 10 per cent of the quenching itself. The Stokes lines, as can be seen from the figure 3 or from the table, were more quenched than the anti-Stokes ones²⁾, a result just the reverse of Turner's observations for iodine. Moreover, the differences in quenching were found also amongst the Stokes lines. In an unperturbed resonance series of mercury line $\lambda 4358 \text{ \AA}$ every third line, that is the 2-nd, 5-th, 8-th, 11-th... Stokes lines (corresponding to $n=6, 9, 12, 15$, in the formula (I)), have weaker intensity than the mean

¹⁾ From the four anti-Stokes lines of the 4358 series only three ($n=0, 2, 3$), could be measured, because the fourth line ($n=1$) was too close to one of the Stokes lines of the 4046 series. There is an error which should be corrected in the short letter in Nature (loc. cit.): on the figure the last anti-Stokes line is erroneously indicated as $n=1$. It should be $n=0$.

²⁾ B. Rosen, ZS. f. Phys. 43, 99, 1927.

intensity of their neighbouring lines. It can easily be seen from the figure 3 or from any reproduction of this series, for instance in O. Heil's work (loc. cit.). These lines were more quenched (35 to 39 per cent) than the others (32 to 33 per cent). This result does not seem to be in accord with the supposition that only the upper state is influenced by the field.

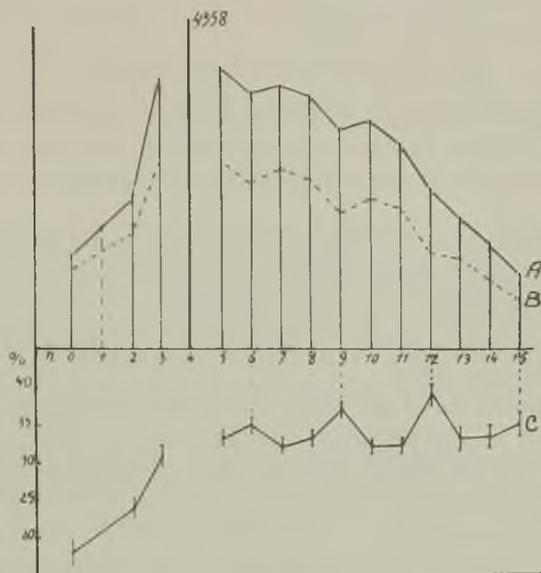


Fig. 3.

Fig. 3: Intensity distribution in the series 4358 \AA : Curves *B* and *A* represent the distribution of intensity in the series in a field of 26 000 gauss and in its absence respectively. Curve *C* indicates the percentage of quenching and the short vertical lines the probable error of its determination. For n see formula (1).

Seemingly it is not to be wondered at that the less probable transitions are more quenched than the more probable ones. However, the constant, within the limits of the experimental error, quenching of gradually weaker lines (corresponding to $n = 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, \dots$), indicates the relative quenching in a series to be independent of the probability of transitions in the unperturbed series.

Anyhow, the results indicate the existence of a more complicated mechanism of the effect than had been supposed. A suggestion of a theoretical interpretation of the regularities observed has been given in ZS. f. Phys. 1. c.

In conclusion I wish to express my thanks to Professor St. Pięńkowski, Ph. D., under whose supervision this investigation has been conducted, for many valuable advices and helpful interest throughout the progress of the work.

I take also this opportunity to acknowledge my indebtedness to the Committee of The Mianowski Fund for the scholarship which permitted to carry out this work.

S u m m a r y.

a) Special electric furnace was constructed, suitable for observation of the fluorescence of vapours at high temperatures and in strong magnetic field.

b) The influence of the magnetic field on the fluorescence hitherto known for iodine alone was found in tellurium vapour for resonance series excited with mercury lines $\lambda\lambda$ 4 358 and 4 046.

c) The quenching appears to be different for different series and for different lines in one series.

d) The inequalities of intensity distribution in an unperturbed series appear distinctly in the percentage of quenching. The results seem not to be in accord with the supposition that only the upper state is influenced by the magnetic field.

Institute of Experimental Physics, University, Warsaw.

Manuscript received August 2nd, 1933.

Beitrag zur Theorie der Energie- und Spannungsverhältnisse im Gitterkreise eines mit induktiver Antennenankopplung und mit Sperrkreis versehenen Empfängers.

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird der Verlauf der im dritten (III) Kreise (Abb. 2) verbrauchten Energie und das Quadrat des effektiven Wertes der Wechsellspannung am Kondensator des dritten (III) Kreises in Abhängigkeit von der Verstimmung des zweiten (II) und dritten (III) Kreises untersucht. Die Schaltung der Abb. 2 wird mit derjenigen Schaltung verglichen, in der der zweite (II) Kreis ausgelassen wird.

Um die Störung durch einen starken Lokalsender abzuschwächen, benutzt man oft die in Abb. 1 angegebene Schaltung. Wenn die Antennenkapazität hinreichend klein ist, was bei allen Ersatzantennen erfüllt ist,

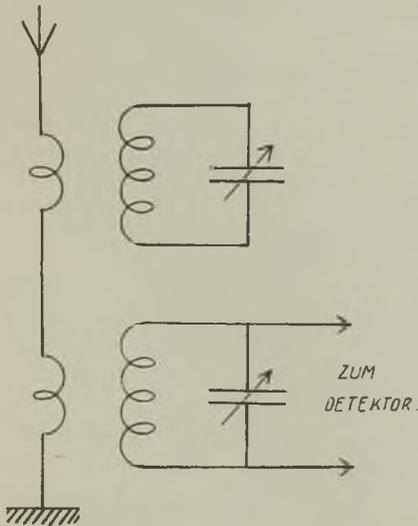


Fig. 1.

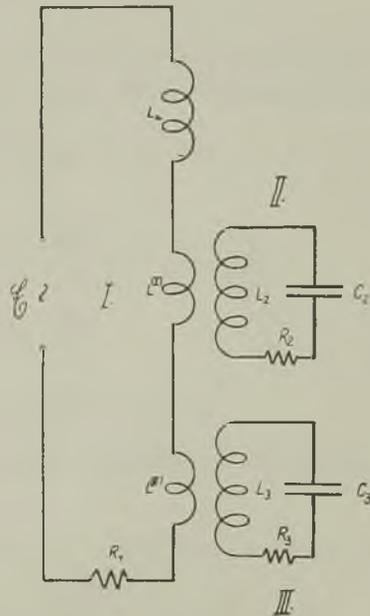


Fig. 2.

ist die Antenneneigenwelle viel kürzer als die zu empfangende Welle. In dem vorliegenden Aufsatz wird vorausgesetzt, dass die zu empfangende Welle ungeändert bleibt; deshalb können wir das Ersatzschema der Abb. 2 annehmen.

Aus den Grundgleichungen:

$$R_1 \mathfrak{J}_1 + j\omega L_1 \mathfrak{J}_1 + j\omega L_{12} \mathfrak{J}_2 + j\omega L_{13} \mathfrak{J}_3 = \mathfrak{E}, \quad (1)$$

$$R_2 \mathfrak{J}_2 + j\omega L_2 \mathfrak{J}_2 + \frac{I}{j\omega C_2} \mathfrak{J}_2 + j\omega L_{12} \mathfrak{J}_1 = 0, \quad (2)$$

$$R_3 \mathfrak{J}_3 + j\omega L_3 \mathfrak{J}_3 + \frac{I}{j\omega C_3} \mathfrak{J}_3 + j\omega L_{13} \mathfrak{J}_1 = 0, \quad (3)$$

wo:

$$L_1 = L_a + L^{(I)} + L^{(II)}$$

ist, folgt für die Energie W_3 , die im Kreise (III) verbraucht wird:

$$W_3 = \frac{E^2}{R_1} \frac{k_{13}^2}{d_1 d_3 \left(I + \frac{\eta_3^2}{d_3^2} \right)} \left[I + \sum_{i=2}^3 \frac{k_{1i}^2}{d_1 d_i \left(I + \frac{\eta_i^2}{d_i^2} \right)} \right]^2 + \left[\frac{I}{d_1} - \sum_{i=2}^3 \frac{k_{1i}^2 \eta_i}{d_1 d_i^2 \left(I + \frac{\eta_i^2}{d_i^2} \right)} \right]^2. \quad (4)$$

Dabei ist E der Effektivwert der dem ersten Kreise eingepprägten elektromotorischen Kraft, und

$$d_i = \frac{R_i}{\omega L_i}, \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$\left. \begin{aligned} k_{1l}^2 &= \frac{L_{1l}^2}{L_1 L_l}, \\ \eta_l &= I - \frac{\omega_l^2}{\omega^2}, \\ \omega_l^2 &= \frac{I}{L_l C_l}. \end{aligned} \right\} (l = 2, 3).$$

Wenn η_l reell sein soll, muss

$$-\infty \leq \eta_l \leq +I.$$

sein. Man bezeichnet:

$$a = k_{13}^2 d_1 d_2^2 d_3 \left(I + \frac{\eta_2^2}{d_2^2} \right),$$

$$\begin{aligned}
 b = & (I + d_1^2) d_2^2 d_3^2 \left(I + \frac{\eta_2^2}{d_2^2} \right) \left(I + \frac{\eta_3^2}{d_3^2} \right) + 2 d_1 d_2 d_3 \left[k_{12}^2 d_3 \left(I + \frac{\eta_3^2}{d_3^2} \right) \right. \\
 & \left. + k_{12}^2 d_2 \left(I + \frac{\eta_2^2}{d_2^2} \right) \right] - 2 \left[k_{12}^2 \eta_2 d_3^2 \left(I + \frac{\eta_3^2}{d_3^2} \right) + k_{13}^2 \eta_3 d_2^2 \left(I + \frac{\eta_2^2}{d_2^2} \right) \right] \\
 & + k_{12}^4 d_3^2 \left(I + \frac{\eta_2^2}{d_2^2} \right) + k_{13}^4 d_2^2 \left(I + \frac{\eta_2^2}{d_2^2} \right) + 2 k_{12}^2 k_{13}^2 d_2 d_3 \left(I + \frac{\eta_2 \eta_3}{d_2 d_3} \right).
 \end{aligned}$$

Die Gl. (4) geht in

$$W_3 = \frac{E^2}{R_1} \cdot \frac{a}{b} \tag{5}$$

über.

Für das Quadrat der Effektivspannung am Kondensator C_3 bekommt man den Ausdruck:

$$E_3^2 = \frac{E^2}{R_1} \cdot \frac{R_3}{d_3^2} (I - \eta_3)^2 \cdot \frac{a}{b}. \tag{6}$$

I. Untersuchung der Resonanzkurve W_3 (I_3^2) resp. E_3^2 in Abhängigkeit von der Sperrkreisverstimmung (II) (Gitterkreisverstimmung η_3 konstant).

Da η_3 konstant gehalten wird, folgt aus den Bedingungen für die Extreme:

$$\frac{\partial W_3}{\partial \eta_2} = 0, \text{ resp. } \frac{\partial E_3^2}{\partial \eta_2} = 0,$$

dass die beiden Funktionen W_3 , resp. E_3^2 , an gleicher Stelle Maximalwerte und Minimalwerte erreichen. Für jedes reelle η_3 (Gitterkreisverstimmung) hat die Kurve W_3 und E_3^2 ein Maximum für $(\eta_2)_1$ und ein Minimum für $(\eta_2)_2$:

$$(\eta_2)_{1,2} = \frac{I}{2 f(\eta_3)} \left\{ F(\eta_3) \pm \sqrt{F^2(\eta_3) + 4 d_2^2 f^2(\eta_3)} \right\}, \tag{7}$$

wo

$$F(\eta_3) = d_3 \left[d_3 (k_{12}^2 + 2 d_1 d_2) \left(I + \frac{\eta_3^2}{d_3^2} \right) + 2 k_{13}^2 d_2 \right],$$

$$f(\eta_3) = \eta_3^2 - k_{13}^2 \eta_3 + d_3^2$$

ist.

I. Wenn $k_{13}^4 - 4 d_3^2 \geq 0$ ist, gibt es zwei spezielle η_3 :

$$(\eta_3)_{I,II} = \frac{1}{2} (k_{13}^2 \pm \sqrt{k_{13}^4 - 4 d_3^2}).$$

Wird η_3 im Intervalle

$$(\eta_3)_{II} < \eta_3 < (\eta_3)_I$$

gewählt, so ist

$$(\eta_2)_1 < 0 \text{ und } (\eta_2)_2 > 0.$$

Wird η_3 im Intervalle

$$-\infty < \eta_3 < (\eta_3)_{II}, \text{ oder } (\eta_3)_I < \eta_3 < +I$$

gewählt, so ist

$$(\eta_2)_I > 0 \text{ und } (\eta_2)_2 < 0.$$

Aus der Bedingung für die Realität der Extreme

$$(\eta_2)_{I,2} \leq +I$$

folgt, dass das Minimum für alle $\eta_3 < (\eta_3)_{II}$ und $\eta_3 > (\eta_3)_I$, und das Maximum für alle η_3 im Intervalle $(\eta_3)_{II} < \eta_3 < (\eta_3)_I$ sicher existiert.

Man bezeichnet mit $(\eta_3)_{III, IV}$ ($(\eta_3)_{III} > (\eta_3)_I$ und $(\eta_3)_{IV} < (\eta_3)_{II}$) die Wurzeln der Gleichung:

$$\Phi(\eta_3) \equiv \eta_3^2 (I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2) - k_{13}^2 (I - d_2^2) \eta_3 + [d_3^2 (I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2) - 2 k_{13}^2 d_2 d_3] = 0$$

$$((\eta_3)_{III} < +I, (\eta_3)_{IV} < +I \text{ ist möglich}),$$

und mit $(k_{13}^2)_{1,2}$ die Wurzeln der Gleichung

$$\mathcal{A}(k_{13}^2) = k_{13}^4 (I - d_2^2)^2 + 8 k_{13}^2 d_2 d_3 (I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2) - 4 d_3^2 (I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2)^2 = 0.$$

a) Wenn

$$I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2 > 0, \left(\frac{(I + d_2^2)^2}{2 d_3} > I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2 \text{ ist erfüllt} \right)$$

und k_{13} im Intervalle $I > k_{13} > +\sqrt{(k_{13}^2)_1}$ gewählt wird, existieren Minima für alle η_3 , Maxima aber nur für $I > \eta_3 > (\eta_3)_{III}$, $(\eta_3)_{II} < \eta_3 < (\eta_3)_I$ und $\eta_3 < (\eta_3)_{IV}$.

Wenn aber k_{13} aus dem Intervalle $+\sqrt{(k_{13}^2)_1} > k_{13} > 0$ gewählt wird, existieren Maxima für alle η_3 , Minima aber nur für $I > \eta_3 > (\eta_3)_I$ oder $\eta_3 < (\eta_3)_{II}$.

b) Wenn $I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2 < 0$ ($I - d_2^2 > 0$, die Dämpfung ist nicht sehr gross) und k_{13} im Intervalle $I > k_{13} > +\sqrt{(k_{13}^2)_2}$ gewählt wird, existieren Minima für alle η_3 und Maxima nur für $(\eta_3)_I > \eta_3 > (\eta_3)_{II}$ und $(\eta_3)_{III} > \eta_3 > (\eta_3)_{IV}$. Es ist möglich, die Bedingung

$$\frac{I - d_2^2}{2 d_3} > -(I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2)$$

zu erfüllen.

Wählt man aber $+\sqrt{(k_{13}^2)_2} > k_{13} > 0$, so existieren Minima für alle zulässigen η_3 , Maxima nur für $(\eta_3)_{II} < \eta_3 < (\eta_3)_I$.

2. Wenn $k_{13}^4 - 4 d_3^2 < 0$ ist, sind die Vorzeichen der Verstimmungen, für welche die Extreme entstehen:

$$(\eta_2)_1 > 0, \quad (\eta_2)_2 < 0,$$

also existiert sicher das Minimum für $(\eta_2)_2$.

a) Wenn $I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2 > 0$ und k_{13} aus dem Intervalle $I > k_{13} > +\sqrt{(k_{13}^2)_1}$ gewählt wird, existieren Maxima für $I > \eta_3 > (\eta_3)_{III}$ und $\eta_3 < (\eta_3)_{IV}$. Wählt man $0 < k_{13} < +\sqrt{(k_{13}^2)_1}$, so existieren beide Extreme für alle zulässigen η_3 .

b) Wenn $I - d_2^2 - k_{12}^2 - 2 d_1 d_2 < 0$ ist und man $I > k_{13} > +\sqrt{(k_{13}^2)_2}$ wählt, existieren Maxima für $(\eta_3)_{IV} < \eta_3 < (\eta_3)_{III}$.

Wenn k_{13} aus dem Intervalle $0 < k_{13} < +\sqrt{(k_{13}^2)_2}$ gewählt wird, existieren keine Maxima.

Vergleich mit dem Falle, wenn der Sperrkreis weggelassen wird.

Bezeichnet man mit $W_3^{(2)}$ die Energie resp. mit $E_3^{(2)2}$ das Quadrat der Effektivspannung am Kondensator C_3 , wenn der Kreis (II) weggelassen wird, so hat man:

$$W_3^{(2)} = \frac{E^2}{R_1} \cdot \frac{k_{13}^2 d_1 d_3}{d_3^2 (I + d_1^2) (I + \frac{\eta_3^2}{d_2^2}) - 2 k_{13}^2 \eta_3 + k_{13}^2 (k_{13}^2 + 2 d_1 d_3)}, \quad (8)$$

resp.

$$E_3^{(2)2} = \frac{R_3}{d_3^2} (I - \eta_3)^2 W_3^{(2)}. \quad (9)$$

Man sieht augenblicklich, dass

$$\lim_{\eta_2 = \pm \infty} W_3 = W_3^{(2)},$$

resp.

$$\lim_{\eta_2 = \pm \infty} E_3^2 = E_3^{(2)2}.$$

Der Fall $\eta_2 = +\infty$ ist nicht realisierbar. Bei konstantem η_3 ist W_3 resp. E_3^2 eine stetige Funktion von η_2 im Intervalle $(-\infty, +\infty)$ mit einem Maximum. Daraus sieht man, dass $W_3^{(2)}$, resp. $E_3^{(2)2}$ für dasselbe η_3 vergrößert werden kann, wenn man einen Sperrkreis (II) benutzt (wenn freilich das Maximum existiert, d. i. $(\eta_2)_1 \leq +I$). Wir haben gesehen, dass es Fälle gibt, wo für alle η_3 das Maximum existiert (z. B. I, 2, a).

II. a) *Untersuchung der Abhängigkeit der im Gitterkreise verbrauchten Energie von der Gitterkreisverstimmung η_3 , wenn die Sperrkreisverstimmung η_2 nicht geändert wird.*

Es gibt in diesem Falle ein Maximum

$$(\eta_3)_I = \frac{k_{13}^2 (\eta_2^2 - k_{12}^2 \eta_2 + d_2^2)}{\eta_2^2 (I + d_1^2) - 2 k_{12}^2 \eta_2 + k_{12}^2 (k_{12}^2 + 2 d_1 d_2) + d_2^2 (I + d_1^2)}$$

a) Wenn $k_{12}^4 - 4 d_2^2 > 0$ ist, bezeichnen wir

$$(\eta_2)_{I, II} = \frac{1}{2} (k_{12}^2 \pm \sqrt{k_{12}^4 - 4 d_2^2}).$$

Liegt η_2 im Intervalle $(\eta_2)_{II} < \eta_2 < (\eta_2)_I$, so ist $(\eta_3)_I < 0$; für alle übrigen zulässigen η_2 ($-\infty < \eta_2 < (\eta_2)_{II}$, $(\eta_2)_I < \eta_2 < I$) gilt $(\eta_3)_I > 0$. Wir bezeichnen mit $H_{1,2}$ die Wurzeln der Gleichung

$$\eta_2^2 (k_{13}^2 - I - d_1^2) + k_{12}^2 \eta_2 (2 - k_{13}^2) + d_2^2 (k_{13}^2 - I - d_1^2) - k_{12}^2 (k_{12}^2 + 2 d_1 d_2) = 0.$$

Ist $k_{13}^2 - 2 d_1 > 0$ und wählt man $I > k_{12} > + \sqrt{(k_{12}^2)_2}$, so existiert das Maximum für alle η_2 im Intervalle (H_1, H_2) ; $(k_{12}^2)_2$ ist die positive Wurzel der Gleichung.

$$k_{12}^4 (k_{13}^2 - 4 d_1^2) + 8 k_{12}^2 (k_{13}^2 - I - d_1^2) d_1 d_2 - 4 d_2^2 (k_{13}^2 - I - d_1^2) = 0.$$

Ist $k_{13}^2 - 2 d_1 < 0$, so existiert das Extrem für alle zulässigen η_2 und k_{12} .

β) Wenn dagegen $k_{12}^4 - 4 d_2^2 < 0$ ist, $(\eta_3)_I$ ist positiv für alle zulässigen η_2 .

Ist $k_{13}^2 - 2 d_1 > 0$ und wählt man $I > k_{12} > + \sqrt{(k_{12}^2)_1}$, so existiert das Maximum für alle η_2 in dem Intervalle (H_1, H_2) . Ist dagegen $k_{13}^2 - 2 d_1 < 0$, so existiert das Maximum für alle zulässigen η_2 und k_{12} .

b) *Untersuchung der Abhängigkeit des Quadrates der Effektivspannung E_3^2 von der Gitterkreisverstimmung η_3 .*

In diesem Falle bekommt man ein Minimum für $(\eta_3)_I = I$ und ein Maximum. Man kann sich leicht überzeugen, dass dieses Maximum für ein anderes η_3 entsteht als das Maximum von W_3 . Nähere Beschäftigung mit dem letztgenannten Problem ist weniger interessant und unübersichtlich.

Eingegangen am 25. August 1933.

Marjan Puchalik.

Die polaren Eigenschaften einiger Hydrierungsprodukte des Naphthalins.

Własności polarne niektórych wodorowych pochodnych naftalenu.

Streszczenie.

Autor oznaczył przy pomocy metody rozcieńczonych roztworów nieznaną dotychczas wartość momentu dipolowego tetrahydronaftalenu. Z tych oznaczeń wynika, że $\mu = 1,66 \cdot 10^{-18}$ jednostek elektrostatycznych. Drobiną tetralinu okazała się zatem trwałym dipolem. Fakt ten jest zgodny z asymetrycznym wzorem strukturalnym tego związku.

Prócz tego autor stwierdził w roztworach benzenowych tetralinu wybitną asocjację tego samego typu jak w roztworach nitrobenzenu w benzenie.

Zmierzone też polaryzację drobinową i refrakcję obu izomerycznych odmian dekahidronaftalenu (cis i trans). Zgodnie z wynikami, które uzyskali poprzednio inni autorowie dla zwyczajnego dekalinu, zawierającego odmianę cis i trans w stosunku prawie równocząsteczkowym, okazało się, że drobinę tych związków są niepolarne.

Institut Fizyki Eksperymentalnej Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

Rękopis otrzymany dn. 2 sierpnia 1933.

§ 1. In Weiterführung des in der vorigen Arbeit des Verfassers¹⁾ angedeuteten Programms einer systematischen Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Molekularstruktur und Polarität von Naphthalin-

¹⁾ M. Puchalik, Bull. Int. de l'Acad. Pol. des Sc. Série A., p. 22. Janvier-Mars 1932. Phys. Zeitschr. 33, 341, 1932.

derivaten ist die Prüfung des Dekahydronaphthalins und des Tetrahydronaphthalins auf Polarität unternommen worden.

Die Strukturformel dieser beiden Kohlenwasserstoffe weist einige Merkwürdigkeiten auf. Die Tetralinmolekel ist im Gegensatz zu allen anderen, bisher auf das Dipolmoment untersuchten Kohlenwasserstoffen, asymmetrisch gebaut. Man kann infolgedessen von vornherein voraussehen, dass diese Molekel ein permanentes Dipol bilden wird.

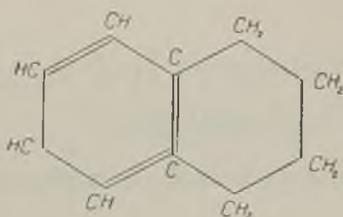


Fig. 1.
Tetralin.

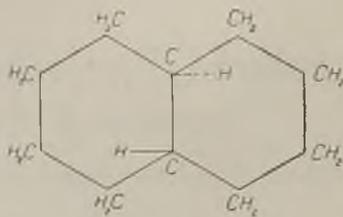


Fig. 2.
Trans-Dekalin.

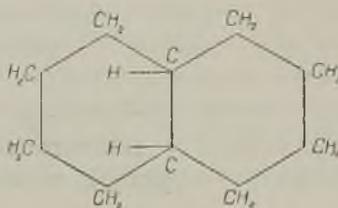


Fig. 3.
Cis-Dekalin.

Dekalin ist in zwei Modifikationen, nämlich *cis* und *trans* bekannt. Die Eigenschaften dieser Modifikationen weichen nur im geringen Mass voneinander ab. Der Gewinnung der *cis*- und *trans*-Form in reinem Zustande stehen daher manche Schwierigkeiten im Wege. Nachdem F. Mohr¹⁾ diese Isomerie auf Grund der B a e y e r'schen²⁾ Spannungstheorie vorausgesehen hatte, ist die Darstellung der beiden Isomere erst W. H ü c k e l³⁾ gelungen. Das Dipolmoment des Tetralins scheint bisher noch nie bestimmt gewesen zu sein. Das Dekalin wurde durch W. L a u t s c h⁴⁾ und E. B r e t s c h e r⁵⁾ auf Polarität geprüft.

¹⁾ F. Mohr, J. pr. Chem. (2), 98, 322, 1918.

²⁾ A. Baeyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 18, 2277, 1885.

³⁾ W. Hückel, Lieb. Ann. 441, 1, 1925; 451, 109, 1926; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 58, 1449, 1925.

⁴⁾ W. Lautsch, Zeitschr. f. Phys. Chem. B. 1, 115, 1928.

⁵⁾ E. Bretscher, Phys. Zeitschr. 32, 765, 1931.

Lautsch bestimmte die Polarität eines Präparats, das eine ziemlich reine *trans*-Form bildete und Bretschler untersuchte das Temperaturverhalten der Polarisation vom gewöhnlichen Dekalin, das die beiden Isomere im fast isomolaren Verhältnis enthält. In beiden Fällen hat sich das Dekalin als unpolar erwiesen. Im systematischen Gang der Untersuchung der polaren Eigenschaften von Naphthalinderivaten schien es dem Verfasser angezeigt, die Polarisation der beiden Isomere in möglichst reinem Zustande getrennt zu bestimmen.

§ 2. Das Untersuchungsmaterial¹⁾. Das chemisch reine Tetralin wurde vor dem Gebrauch nochmals überdestilliert. *Trans*- und *cis*-Dekalin wurden aus dem technischen Präparat, das man in üblicher Weise einige Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure bei Siedetemperatur des Wassers schüttelte, durch mehrfache fraktionierte Destillation bei Anwendung eines Hampelschen Kugelflegmators gewonnen. Die physikalischen Konstanten: ²⁾ $n_D^{(20^\circ)} = 1,47075$, $q_{20^\circ} = 0,8761$, $R_2 = 44,36 \text{ cm}^3$ für die erste Fraktion; $n_D^{(20^\circ)} = 1,48174$, $q_{20^\circ} = 0,8963$, $R_2 = 41,27 \text{ cm}^3$ für die letzte Fraktion, sprechen dafür, dass die gewonnenen Substanzen wirklich die beiden Isomere in ziemlich reinem Zustande darstellen. Die *trans*-Form ist sogar in Bezug auf Reinheit dem von Lautsch benutzten Präparat überlegen. Zum Vergleich mit den in der Literatur vorhandenen Werten, sei an die nachstehende Zusammenstellung verwiesen:

Autor	Trans-Dekalin		Cis-Dekalin	
	q_{20°	$n_D^{20^\circ}$	20°	$n_D^{20^\circ}$
Willstätter	0,872	1,47009	0,8937—0,898	1,4795—1,48279
Lautsch . . .	0,883	—	—	—
Puchalik . .	0,8761	1,47075	0,8963	1,48174

¹⁾ Die beiden Stoffe sind uns von der Direktion des Laboratoriums für Petroleumtechnologie der hiesigen Technischen Hochschule bereitwilligst verschafft worden. Herrn Direktor Prof. Dr. S. Pilat spricht der Verfasser dafür, sowie für einige wertvollen Ratschläge, seinen verbindlichsten Dank aus. Auch Herrn Direktor des II. Chemischen Instituts d. Universität Lwów, Prof. Dr. R. Małachowski ist der Verfasser für seine wertvollen Ratschläge und für die Benutzungs-möglichkeit eines Pulfrich'schen Refraktometers zum aufrichtigen Dank verpflichtet.

²⁾ R. Willstätter, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 57, 683, 1924.

§ 3. Methode. Ebenso wie in der früheren Arbeit¹⁾, ist zur Bestimmung des Dipolmomentes die Methode der verdünnten Lösungen benutzt worden. Zur Messung der Dielektrizitätskonstante (ϵ) wurde die Resonanzmethode angewandt. Die Brechungsindices (n_D) wurden mit einem Refraktometer von Pulfrich gemessen. Die Dichten (ρ) sind mit einem Pyknometer bestimmt worden.

Als unpolares Lösungsmittel benutzte man Benzol. Im Falle von *cis*-Dekalin, dessen Lösungen in Benzol sich in Bezug auf Polarisation nur wenig von dem reinen Lösungsmittel unterscheiden, ist auch CCl_4 verwendet worden.

§ 4. Messungen. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle I, Fig. 4 und in den Tabellen II, III, IV zusammengestellt.

Tabelle I.
Tetralin in Benzol. Temp. 25° C.

f_2	ρ	ϵ	P_{12}	P_2	n_D	R_{12}	R_2
0,0044	0,8738	2,288	26,90	95	—	—	—
0,0072	0,8745	2,300	27,10	96	1,49801	26,27	(37)
0,0131	0,8750	2,322	27,49	93	—	—	—
0,0281	0,8768	2,358	28,26	86	1,49895	26,63	43
0,0422	0,8790	2,378	28,79	78	—	—	—
0,0509	0,8809	2,396	29,11	76	1,50145	27,02	41
0,0628	0,8822	2,419	29,59	74	1,50210	27,29	43
0,1925	0,9013	2,511	32,85	59	—	—	—
0,2964	0,9108	2,533	34,91	54,3	—	—	—
0,5440	0,9344	2,645	40,72	54,5	—	—	—
0,7167	0,9486	2,780	45,85	54,0	—	—	—
1	0,9662	2,943	—	53,75	1,5437	—	43,17

Anmerkung: Die Ergebnisse der Messungen für $f_2 = 0,0044$ sind in der Fig. 4 nicht berücksichtigt worden.

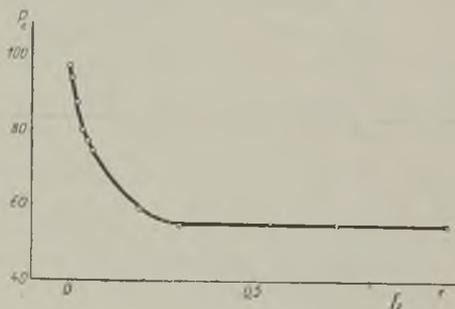


Fig. 4.

¹⁾ M. Puchalik, loc. cit

Tabelle II.

Trans-Dekalin in Benzol. Temp. 25° C.

f_2	ρ	ε	P_{12}	P_2	n_D	R_{12}	R_2
0,0093	0,8751	2,274	26,76	44	—	—	—
0,0179	0,8732	2,271	26,95	46	1,49848	26,54	42
0,0371	0,8724	2,260	27,20	44	1,49479	26,80	41
0,0648	0,8722	2,256	27,70	44	1,49422	27,35	43

Tabelle III.

Cis-Dekalin in Benzol. Temp. 25° C.

f_2	ρ	ε	P_{12}	P_2	n_D	R_{12}	R_2
0,0083	0,8737	2,268	26,68	42	1,49782	26,33	(36)
0,0167	0,8736	2,265	26,82	39	1,49734	26,48	41
0,0288	0,8739	2,253	26,88	36	1,49678	26,69	41
0,0338	0,8740	2,250	26,93	38	1,49583	26,75	41

Tabelle IV.

Cis-Dekalin in Kohlenstofftetrachlorid. Temp. 25° C.

f_2	ρ	ε	P_{12}	P_2	n_D	R_{12}	R_2
0,0000	1,5850	2,235	28,31	—	1,45916	26,71	—
0,0149	1,5670	2,228	28,47	39	—	—	—
0,0252	1,5570	2,226	28,60	40	—	—	—
0,0398	1,5424	2,224	28,76	40	1,46055	27,27	40
0,0537	1,5143	2,201	28,89	39	—	—	—

Durch graphische Extrapolation erhält man aus der Polarisationskurve in Fig. 4 für P_2 des Tetralins den Wert 100 cm³. Die molare Refraktion desselben Stoffes beträgt 43,17 cm³. Für μ ergibt sich der Wert: $\mu = 1,66 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. mit einer Genauigkeit von etwa 5%.

Für beide Isomere des Dekalins besteht nur ein geringer Unterschied zwischen den Werten von Polarisation und Refraktion. Deshalb muss man der Modifikation *trans* sowie der Modifikation *cis* das Moment Null zuschreiben.

§ 5. Resultate: 1. Es wurden zum erstenmal die polaren Eigenschaften des Tetrahydronaphthalins und des *cis*-Dekahydronaphthalins untersucht. Die Messungen an *trans*-Dekalin wurden an einem reineren Präparat als bisher vorgenommen.

2. Die Tetralinmolekel erwies sich in Übereinstimmung mit ihrer asymmetrischen Formel als ein Dipol, dem der Wert für $\mu : 1,66 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. zukommt.

Die Polarisationskurve für Tetralin-Benzol-Lösungen zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve für Nitrobenzol-Benzol-Lösungen.

3. *Cis*- und *trans*-Dekalin bilden keine Dipolmoleküle, was im Einklang mit bisherigen Untersuchungen an gewöhnlichem Dekalin steht.

Der Verfasser benutzt die Gelegenheit um dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. St. Loria für die fördernde Unterstützung während dieser Untersuchungen herzlichst zu danken.

Institut für Experimentalphysik der Universität Lwów.

Eingegangen am 2. August 1933.

Konstanty Narkiewicz-Jodko.

Über das Nachleuchten im elektrisch erregten Hg-Dampf.

O świeceniu opóźnionem pary rtęci wzbudzonej elektrycznie.

Z e s t a w i e n i e w y n i k ó w.

W pracy niniejszej zbadano świecenie opóźnione pary Hg, wzbudzonej elektrycznie, celem:

a) ustalenia możliwości przekazywania drogą zderzeń nieelastycznych stanów wzbudzenia w parze Hg, emitującej świecenie opóźnione.

b) ustalenia roli jonów Hg^+ w tem świeceniu.

Otrzymano następujące wyniki doświadczalne:

1. W parze Hg, emitującej świecenie opóźnione, otrzymano wzbudzenie par dziesięciu metali o potencjale wzbudzenia niższym od rtęciowego¹⁾.

2. Ustalono, że przy elektrycznym wzbudzaniu pary Hg, w określonych warunkach występują w przestrzeni izopotencjalnej poza obszarem wyładowań dwa typy świecenia opóźnionego:

świecenie opóźnione I typu (za anodą) i
świecenie opóźnione II typu (za katodą).

3. Wyznaczono ciśnienie minimalne $p_{min.}$, konieczne, aby przy danej temperaturze pary Hg mogło wystąpić dostrzegalne zjawisko świecenia opóźnionego.

4. Ustalono, że wystąpienie zjawiska świecenia opóźnionego charakteryzuje się pojawieniem w widmie pary Hg ciągłych widzialnych pasm rtęci.

¹⁾ Ta część pracy była już publikowana. K. Narkiewicz-Jodko: „Wzbudzenie par niektórych metali przez parę Hg dająca świecenie opóźnione”. Spraw. i Pr. Pol. Tow. Fiz. III, zeszyt 3, 207, 1928.

5. Ustalono, że świecenie opóźnione może się rozchodzić w parze Hg nieruchomej i ruchomej w kierunku ruchu i w kierunku przeciwnym do ruchu samej pary.

6. Określono wielkości charakteryzujące i odróżniające oba typy świecenia: natężenie świecenia, prędkość rozchodzenia się w parze i zasięg.

7. Ustalono, że w warunkach badanych, t. j. w granicach temperatur 80° — $360^{\circ}C$ i w granicach ciśnień 1—6 mm słupa rtęci, prędkość rozchodzenia się świecenia opóźnionego jest funkcją rosnącą temperatury, zasięg zaś — funkcją malejącą ciśnienia.

8. Wyznaczono prędkości rozchodzenia się świecenia opóźnionego I typu (za anodą) przy różnych temperaturach; znaleziono, że prędkość ta jest zbliżona do średniej prędkości termicznej atomów w danej temperaturze i zależy tylko od temperatury.

9. Wyznaczono zasięg świecenia opóźnionego I typu przy różnych ciśnieniach pary Hg i ustalono, że zależy on od ciśnienia.

10. Wyznaczono prędkość rozchodzenia się świecenia opóźnionego II typu (za katodą) i ustalono, że zależy ona nie tylko od temperatury, ale i od wielkości napięcia prądu wzbudzającego.

11. Wyznaczono zasięg świecenia opóźnionego II typu i ustalono, że zależy ono nie tylko od ciśnienia pary Hg , ale również od napięcia prądu wzbudzającego.

12. Zakładając, iż w masie emitującej świecenie opóźnione może zachodzić, między innymi, przypadek nieelastycznego zderzenia atomu wzbudzonego z normalnym, obliczono z danych doświadczalnych (ciśnienie $p_{min.}$) średnicę czynną wzbudzonego atomu Hg dla danego przypadku zderzenia.

13. Ustalono, że masa pary Hg , emitująca świecenie opóźnione I typu, nie zawiera, biorąc praktycznie, jonów Hg^{+} .

14. Ustalono, że masa emitująca świecenie opóźnione II typu zawiera jony Hg^{+} .

15. Otrzymano krzywe, ilustrujące zależność natężenia prądu jonowego w masie emitującej świecenie opóźnione II typu od napięcia prądu wzbudzającego.

16. Otrzymano krzywe, ilustrujące zależność natężenia prądu jonowego w masie emitującej świecenie opóźnione II typu od ciśnienia pary Hg .

17. Ustalono, że w masie emitującej świecenie opóźnione I typu występuje bardzo słaby prąd elektryczny, nie wykazujący wyraźniejszego zaniku.

18. Otrzymano spektrogramy widm widzialnych obu typów świecenia i stwierdzono, że różnią się one tylko natężeniem. Typ widma i rozkład natężeń w prążkach i pasmach pozostaje ten sam.

Warszawa, w styczniu 1930.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 1 sierpnia 1933.

Einleitung.

In der Photolumineszenz des Hg-Dampfes tritt, sobald der Dampfdruck hinreichend hoch ist, neben der gewöhnlichen Fluoreszenz ein charakteristisches, langdauerndes grünes Leuchten, das sogenannte Nachleuchten auf. Dieses Emissionsspektrum weist, ausser den Hg-Bogenlinien, eine Anzahl kontinuierlicher, sichtbarer Banden auf. Die Emission der fraglichen Hg-Banden kann durch zwei verschiedene Einstrahlungsprozesse ausgelöst werden: 1. durch Absorption der Hg-Resonanzlinie 2537 Å in den Hg-Atomen (Grotrian¹) und 2. durch ultraviolette Bandenabsorption in den Hg₂-Molekülen. Da die erwähnten Banden nicht im Absorptionsspektrum vorkommen, ist das Nachleuchten nicht eine einfache Umkehrung des Absorptionsprozesses, vielmehr schaltet sich hier ein Zwischenprozess ein, der in der Überführung der erregten Atome und Moleküle in einen metastabilen Zustand besteht (P. Pringsheim²). Dieser metastabile Zustand muss aber einen hohen Grad von Stabilität besitzen, da nach Angaben von Phillips³, der das Nachleuchten in einem destillierenden Dampfstrahl beobachtet hat, dieses bis auf 50 cm von der Erregungsstelle feststellbar ist, was in den gegebenen Versuchsbedingungen einer Nachleuchtdauer von 10⁻³ sec entspricht. Das Phänomen des Nachleuchtens bei optischer oder elektrischer Erregung wurde ferner von Hayner⁴, Strutt⁵, Child⁶, Ricker⁷, Hartley⁸, Wood⁹ und Terenin¹⁰ untersucht. Verschiedene Autoren beschäftigen sich mit der grossen Lebensdauer des Nachleuchtens (Kannestine¹¹, Marshall¹², Eckart¹³, Meissner¹⁴, Dorgelo¹⁵, Pieńkowski¹⁶). Die Leuchtintensität wächst unter gleichzeitiger Herabsetzung der Dauer, wenn der Gasdruck erhöht wird, wobei es gleichgültig ist, ob ein fremdes Gas, z. B. Helium oder Luft hinzugesetzt wird, oder ob der Hg-Dampf selbst grössere Dichte besitzt.

Daraus kann man schliessen (Pringsheim¹⁷), dass in dieser Erscheinung Zusammenstösse eine ausschlaggebende Rolle spielen. Erst

durch sie können die vorher in einen metastabilen Zustand versetzten Hg -Moleküle zur Emission der kontinuierlichen Banden veranlasst werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass während der Bandenemission im Nachleuchten vielfache Übertragung der Erregungsenergie unter den Molekülen und Atomen stattfindet. Schon Compton¹⁸⁾ hat darauf hingewiesen, dass in einer emittierenden Gasmasse eine Zurückhaltung der Erregungsenergie infolge der Reabsorption und Reemission möglich ist. Die Erregungsenergie, anstatt ausgestrahlt zu werden, wird von Atom zu Atom übertragen. Etwas ähnliches könnte im Fall des Nachleuchtens stattfinden, so dass in jeder Zeiteinheit nur ein Teil der absorbierten Energie in Strahlung umgewandelt würde, während der Rest durch Stösse zweiter Art an andere Moleküle oder Atome abgegeben werden könnte. Die optische oder elektrische Erregung würde sich demzufolge ausserhalb des Erregungsgebietes ausbreiten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war: 1. die Möglichkeit der Übertragung der Erregungsenergie zu untersuchen und 2. die Rolle der bei elektrischer Erregung sicherlich im Hg -Dampf anwesenden Hg^+ -Ionen festzustellen.

I. Teil

ÜBER DIE ÜBERTRAGUNG DER ERREGUNGSENERGIE IM NACHLEUCHTEN DES Hg -DAMPFES.

§ 1. Grundlagen der Methode.

1. Nehmen wir an, es werde der sich in einem beispielweise zylinderförmigen Gefäss befindende stationäre Hg -Dampf in einer dünnen Schicht AB erregt. Die Temperatur- und Druckverhältnisse seien derart, dass Energieübertragung durch Stösse zweiter Art möglich sei. In diesem Fall wird ein Teil der Atome die absorbierte Energie an andere Atome abgeben. Infolge der thermischen Bewegung der Atome, wird in einem späteren Augenblick die leuchtende Schicht breiter sein, als die erregte Schicht AB ; das Leuchten wird sich in der Richtung der Gefässachse nach oben und nach unten verbreitern. Die Fortpflanzung des Leuchtens kann man als die Bewegung einer Störung betrachten, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit von derselben Grössenordnung, wie die mittlere thermische Geschwindigkeit der sie hervorrufenden Hg -Atome ist. Daraus folgt, dass, wenn im Nachleuchten Energieübertragung durch Zusammenstösse stattfindet, das in einer bestimmten Schicht des stationären Dampfes erregte Leuchten sich mit einer von der Temperatur T des Dampfes abhängigen Geschwindigkeit v_s verbreitern muss.

2. Wenn jetzt der Hg-Dampf selbst durch das Gefäß mit einer bestimmten konstanten Geschwindigkeit v_p nach oben längs der Achse strömt, und die Erregung wie vorher in der unbeweglichen Schicht AB stattfindet, so wird, falls nur $v_p < v_s$ ist, die Fortpflanzung des Leuchtens nach beiden Richtungen, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten, stattfinden. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach oben v_g , bzw. nach unten v_d wird gleich sein:

$$v_g = v_s + v_p, \tag{1}$$

$$v_d = v_s - v_p. \tag{2}$$

3. Die Geschwindigkeit v_s ist, wie gesagt, von der Temperatur des Dampfes abhängig, während das Auftreten des Phänomens der Energieübertragung selbst durch den Hg-Dampfdruck p bedingt ist.

Wenn τ die mittlere Lebensdauer des erregten Zustandes der Atome und τ_1 die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ist, so bedeutet die notwendige Bedingung für die Möglichkeit der Energieübertragung vor dem Eintreten der Ausstrahlung, dass τ_1 kleiner als τ , oder jedenfalls von derselben Größenordnung sein muss.

Die mittlere Lebensdauer des erregten Zustandes bestimmt den Minimalwert $p_{min.}$ des Druckes, der notwendig ist, damit bei gegebener Temperatur Übertragung der Erregungszustände durch Zusammenstöße stattfinden könnte.

Wenn σ den Durchmesser der Hg-Atome, N die Zahl der Atome in einem Kubikzentimeter bei der Temperatur T und dem Druck p , ferner \bar{c} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Atome bedeutet, so beträgt die freie Weglänge:

$$\lambda = \frac{1}{\pi N \sigma^2} \tag{3}$$

und
$$\tau_1 = \frac{\lambda}{\bar{c}} = \frac{1}{\pi N \sigma^2 \bar{c}}. \tag{4}$$

Die Bedingung für die Möglichkeit der Energieübertragung ist nach dem oben Gesagten:

$$\tau \geq \frac{1}{\pi N \sigma^2 \bar{c}} \tag{5}$$

In dieser Formel muss jedoch an Stelle des Wertes σ der Durchmesser der Wirkungsdurchmesser des erregten Atoms σ_w eingesetzt werden, der wie bekannt, einen viel grösseren Wert, als der des unerregten, besitzt. Danach erhalten wir:

$$\tau \cong \frac{I}{\pi N \sigma_w^2 \bar{c}} \quad (6)$$

und da nach der kinetischen Gastheorie:

$$p = \frac{I}{3} m N \bar{c}^2$$

ist, so wird der Minimaldruck, der zur Energieübertragung nötig ist:

$$p_{\min.} \cong \frac{m \bar{c}^2}{3 \pi \tau \sigma_w^2} \quad (7)$$

Aus dieser Formel folgt: Die Energieübertragung erfordert einen minimalen Dampfdruck, der vom Wirkungsquerschnitt und der Lebensdauer der erregten Atome abhängig ist.

4. Der Dampfdruck $p_{\min.}$ bestimmt, bei konstanter Temperatur und konstanter Zahl der erregten Atome, die Reichweite des Nachleuchtens. In grober Annäherung kann diese Reichweite L als Summe von n freien Weglängen der Atome in der Richtung der Längsachse des Gefäßes betrachtet werden:

$$L = n \lambda, \quad (8)$$

§ 2. Die Versuchsanordnung.

In der Konstruktion der Apparatur wurde danach getrachtet, derartige Versuchsbedingungen zu erhalten, dass das Nachleuchten, sowohl im stationären Dampf, als auch im bewegten Dampfstrahl, bei beliebigen Temperatur- und Druckverhältnissen erhaltbar sei. Zu diesem Zweck diente folgende Apparatur: Eine grosse Glassröhre in Gestalt eines ausgezogenen O, deren Durchmesser 2,5 cm und Höhe 80 cm betrug, bildete einen geschlossenen Kreis (Fig. 1). Im unteren Teil der Röhre befand sich sorgfältig gereinigtes, mehrmals destilliertes Quecksilber. Die Höhe der Hg-Niveaus in beiden Schenkeln betrug 8 cm. Die ganze Röhre, mit Ausnahme der im rechten Teil sich befindenden Kühlvorrichtung H , war mit vier auf Asbest aufgewickelten elektrischen Öfen P_1, P_2, P_3, P_4 umgeben. Die Öfen P_1 und P_2 dienten zur Heizung der linken und rechten flüssigen Hg-Säule auf einer Länge von 4 cm, von der Oberfläche ab gerechnet. Die Öfen P_3 und P_4 dienten zur Heizung des im Raume oberhalb der Quecksilberniveaus sich befindenden Hg-Dampfes. Die Temperatur der Öfen P_3 und P_4 konnte mittels zweier genau kalibrierter Glasthermometer abgelesen werden, die eine Skala bis $360^\circ C$ mit einer Genauigkeit von $1^\circ C$ hatten und innerhalb der Apparatur rechts und links 50 cm weit vom Quecksilberniveau angebracht waren. Die Temperaturablesungen und Beobachtungen des Nachleuchtens waren durch zwei längs des rechten

und linken Röhrenteiles laufende Observationsspalte ermöglicht, die im Asbest ausgeschnitten und zwecks Vermeidung von Wärmeverlusten mit Glasplatten bedeckt waren. Die Windungen der aus Nichromdraht von 0,04 mm Durchmesser gefertigten Öfen waren sehr regelmässig aufgewickelt, um möglichst gleichförmige Temperatur innerhalb des geheizten Raumes zu garantieren. Die Öfen waren derart angebracht, dass sie die Spaltöffnungen nicht verdeckten. Die vier Öfen ermöglichten folgende Temperaturkombinationen:

1. Durch Erwärmung der Öfen P_1 und P_3 und gleichzeitige Kühlung des rechten Teiles der Röhre wurde ein vom linken zum rechten Teil der Röhre strömender Dampfstrahl erhalten, dessen Druck durch den Ofen P_1 und dessen Temperatur durch P_3 gegeben war. Der Dampfstrahl besass konstante Geschwindigkeit bei konstanten Temperaturdifferenzen in beiden Schenkeln. Der Kühler konnte durch Füllung mit Wasser-Eisgemisch bei konstanter Temperatur erhalten werden.

2. Durch Erwärmung der Öfen P_2 und P_4 und Kühlung des linken Röhrenschenkels konnte ein in entgegengesetzter Richtung laufender analoger Dampfstrahl erhalten werden.

3. Durch Heizung aller vier Öfen und gleichzeitiger Erwärmung des Kühlers durch heisses Öl konnte in beiden Schenkeln stationärer Dampf bei konstanter Temperatur erhalten werden.

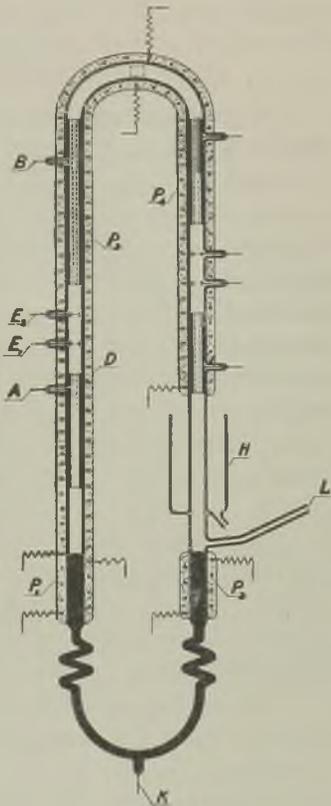


Fig. 1.

Der Dampfdruck in den einzelnen Röhrenteilen wurde zweierlei bestimmt:

1. Der untere Teil der Röhre bildete eine Art von grossem Manometer. Die Niveaudifferenz in beiden Schenkeln, mittels eines Kathetometers abgelesen, ergab, nach Beachtung einer kleinen Temperaturkorrektur, die Druckdifferenz. Die Genauigkeit, dank dem grossen Röhrendurchmesser, betrug 0,05 mm Hg.

2. Der Druck im rechten Teil der Röhre wurde mittels eines speziellen Hg-Manometers gemessen, der die gewöhnliche U-form hatte, aus einer kurzen Röhre von grossem Durchmesser (2,3 cm) bestand und reinstes, im Hochvakuum hineindestilliertes Quecksilber enthielt. Das Manometer

stand mit der Apparatur durch einen Hochvakuumhahn in Verbindung (auf der Fig. 1 nicht eingezeichnet). Die Hauptbedingung der richtigen Wirkung eines solchen Manometers ist grosse Reinheit und sorgfältige Vorbereitung. Die ebenfalls mit dem Kathetometer ausgeführten Ableesungen erlaubten Druckbestimmungen mit einer Genauigkeit bis auf 0,05 mm Hg. Die durch beide Manometer gegebene Drucksumme ergab den in dem linken Teil der Apparatur herrschenden Druck.

Die elektrische Erregung des Hg-Dampfes erfolgte zwischen zwei Nickelelektroden E_1 und E_2 , die die Gestalt von Ringen mit Netzen hatten, und sich im linken Teil der Apparatur, 35 cm oberhalb des Quecksilber-niveaus in einer Entfernung von 3 cm voneinander befanden. Um einen Einfluss des elektrischen Feldes auf das sich ausserhalb der Entladungslinie nach beiden Seiten fortpflanzende Nachleuchten zu verhüten, wurde in einer Entfernung von 2 cm von jeder Elektrode je ein geerdeter Faradayscher Zylinder angebracht, deren Länge 20 cm (des unteren) und 35 cm (des oberen) betrug und die von oben und unten mit Drahtnetzen verschlossen waren. Die Zylinder hatten 3 mm breite Spaltöffnungen, die dem Beobachtungsspalt entsprachen. Eine ähnliche Anordnung von zwei Elektroden und Faradayzylinder befand sich im rechten Schenkel der Röhre.

Zur Erregung dienten die Entladungen eines kleinen Induktionsapparates, dessen Primärkreis mit 2 Akkumulatoren gespeist wurde und 2 500 V Spannung im Sekundärkreis ergab. Als Unterbrecher diente ein Quecksilberrotationsunterbrecher. Bei den Versuchsbedingungen lieferte das Induktorium einen gleichgerichteten unterbrochenen Strom.

Die Erregung erfolgte derart, dass eine Elektrode mit dem positiven Pol des Induktors verbunden war, während der zweite Pol und die zweite Elektrode geerdet waren. Die Entladungen wurden entweder zwischen den Elektroden E_1 und E_2 durchgelassen oder zwischen einer Elektrode und einer Faradayschen Hülle. Eine Anordnung von Kommutatoren erlaubte es, die Richtung des erregenden Stromes zu verändern und das Nachleuchten entweder hinter der Anode, oder hinter der Kathode, nach Belieben in der oberen oder unteren Faradayschen Hülle zu erhalten.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens innerhalb des Faraday-Zylinders wurde mittels eines rotierenden Spiegels von 20 cm Radius und 16 Reflexionsflächen bestimmt, das in einer Entfernung von 100 cm vom Observationsspalt angebracht war und mit einem kleinen Elektromotor betrieben wurde. Eine Transmissionsvorrichtung erlaubte es, die Tourenzahl des Rotationsspiegels zu ändern. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_s wurde nach der bekannten Formel:

$$v_s = 4 \pi n A \cotg \alpha$$

bestimmt, wo n die Tourenzahl pro Sekunde, α der Neigungswinkel des leuchtenden Bildes im Spiegel und A die Entfernung des Spiegels vom Observationsspalt bedeutet. Der Neigungswinkel α wurde mit einem speziellen, 50 cm vom Spiegel angebrachten visuellen Winkelmesser, der Ablesungen bis auf 1^0 genau gestattete, gemessen. Die Zahl der Umdrehungen pro Sekunde, die so gewählt wurde, dass der Neigungswinkel nicht zu klein ausfiel, wurde folgendermassen bestimmt:

Auf der Rotationsachse des Spiegels befand sich ein Kontakt, der einmal pro Umdrehung einen Stromkreis schloss, in dem sich ein Morsetelegraph befand, so dass jede Umdrehung des Spiegels als Punkt auf einem Papierstreifen notiert wurde, der sich gleichförmig vor dem Schreibstift vorbei bewegte und durch Querstriche in die einer Minute entsprechenden Teile geteilt war. Die ganze Apparatur wurde mit einer Schalterbewegung in Gang gesetzt, so dass man gleichzeitig das Nachleuchten erregen, den Spiegel in Rotation versetzen und die Umdrehungszahl mit dem Morsetelegraph registrieren konnte, was die Ablesung des Neigungswinkels in jedem Augenblick bei den übrigen, zur Berechnung der Geschwindigkeit v_s nötigen gegebenen Daten, ermöglichte.

Unter diesen Versuchsbedingungen überschritt der Fehler in der v_s -Bestimmung nicht 15 m/sek. Die Reichweite des Nachleuchtens wurde mit einem in 30 cm Entfernung vom Observationsspalt aufgestellten Kathetometer bestimmt, indem die Entfernung vom Netzrand der Faradayschen Zylinder bis zur Grenze des Nachleuchtens gemessen wurde. Die Einstellung fand im Dunkel statt und erforderte längere Übung und ein ausgeruhtes Auge. Unter diesen Bedingungen überschritt der Fehler nicht 1 mm.

§ 3. Beobachtungen des Nachleuchtens im bewegten Quecksilberdampf.

Nach sorgfältigem Auspumpen wurde die Kühlvorrichtung im rechten Teil der Apparatur mit einem Wasser-Eisgemisch zur Erhaltung konstanter Temperatur gefüllt, und dann der Ofen P_3 bis $200^0 C$ erwärmt. Nachher wurde allmählich der Ofen P_1 geheizt, um grösseren Hg-Dampfdruck im linken Schenkel zu erhalten und endlich die Entladung zwischen E_1 und E_2 durchgelassen. Es wurden folgende Tatsachen festgestellt:

1. Das Nachleuchten wird erst oberhalb eines Gasdruckes von ca. 1 mm merkbar.
2. Das Nachleuchten tritt sowohl hinter der Anode, wie hinter der Kathode auf.

3. Das Nachleuchten hinter der Kathode ist intensiver als hinter der Anode.

4. Beide können sich in zwei Richtungen: sowohl in der Richtung des Dampfstrahls, wie auch in der entgegengesetzten, verbreitern.

5. Das Emissionsspektrum des Nachleuchtens hinter der Kathode und hinter der Anode sind gleich und unterscheiden sich nur in der Intensität.

6. Die Reichweite des Nachleuchtens nimmt ab mit wachsendem Dampfdruck.

§ 4. Beobachtung des Nachleuchtens in stationärem Dampf.

Der Kühler H wurde mit heissem Öl gefüllt, nachher wurde der ganze Raum oberhalb der Quecksilberniveaus mit den Öfen P_3 und P_4 bis $200^\circ C$ erwärmt. Nachdem nach einiger Zeit in der ganzen Röhre Temperaturausgleich eingetreten war, wurden auch die Öfen P_1 und P_2 geheizt, um höheren Dampfdruck des stationären Dampfes in der Röhre zu erhalten. Bei Erregung im rechten und linken Schenkel wurden keine Unterschiede im Nachleuchten erhalten, was auf einen konstanten Druck und einen praktisch genommen stationären Zustand des Hg -Dampfes in der ganzen Röhre schliessen lässt. Die unter diesen Bedingungen durchgeführten Versuche ergaben wieder dieselben Gesetzmässigkeiten wie die in § 3 erwähnten, ausserdem wurde folgendes festgestellt:

7. Beide Arten des Nachleuchtens können sich im stationären Dampf fortpflanzen.

§ 5. Der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeit v_s .

Die mittels des rotierenden Spiegels durchgeführten Vorversuche zur Messung der Geschwindigkeit für beide Arten des Nachleuchtens im bewegten Dampfstrahl führten zu folgenden Ergebnissen:

8. Das Nachleuchten hinter der Kathode hat immer eine bedeutend grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_s , als dasjenige hinter der Anode.

9. Für beide Typen des Nachleuchtens wächst die Geschwindigkeit mit der Temperaturzunahme.

10. Die Geschwindigkeit v_s beider Typen des Nachleuchtens ist vom Druck unabhängig.

§ 6. Die Geschwindigkeitsbestimmung des Nachleuchtens hinter der Anode.

Beide Elektroden E_1 und E_2 wurden mit dem negativen, beide Hüllen mit dem positiven Pol des Induktors verbunden. Auf diese Weise wurden zwei symmetrische Lichtstreifen des Nachleuchtens hinter der Anode erhalten, die mit und entgegen dem Dampfstrahl liefen. Mittels des rotierenden Spiegels wurde die Geschwindigkeit v_g in der Dampfstrahlrichtung und v_d in der entgegengesetzten Richtung bestimmt. Aus den in § 1 angegebenen Gleichungen (1) und (2) lässt sich die Geschwindigkeit v_s im stationären Dampf und die Geschwindigkeit v_p des Dampfstrahls ermitteln. Die Messungen wurden bei dem Dampfdruck $p = 3$ mm durchgeführt. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

$T^{\circ}C$	$\frac{c}{\text{sec}}$	$\sqrt{\frac{cm}{\text{sec}}}$	$v_a \frac{cm}{\text{sec}}$	$v_s \frac{cm}{\text{sec}}$	$\Delta v_s \frac{cm}{\text{sec}}$
100 ⁰	$1,87 \times 10^4$	$2,15 \times 10^4$	$1,60 \times 10^4$	$1,54 \times 10^4$	$\pm 0,5 \times 10^4$
200 ⁰	$2,21 \times 10^4$	$2,44 \times 10^4$	$1,82 \times 10^4$	$1,74 \times 10^4$	$\pm 0,5 \times 10^4$
300 ⁰	$2,38 \times 10^4$	$2,66 \times 10^4$	$1,98 \times 10^4$	$2,05 \times 10^4$	$\pm 0,5 \times 10^4$

Die erhaltenen Werte von v_s zeigen, dass:

11. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens hinter der Anode der Quadratwurzel der Temperatur des Hg-Dampfes annähernd direkt proportional und von derselben Größenordnung (wenig verschieden) wie die mittlere thermische Geschwindigkeit der Atome ist. Sie nähert sich am meisten der Schallgeschwindigkeit, die ebenfalls in Tab. I angegeben ist (V_a) wobei sie nach der Formel berechnet wurde:

$$V_a^2 = \frac{1}{3} k \bar{c}^2; \text{ wo } k = \frac{c_p}{c_v} \text{ ist.}$$

§ 7. Die Geschwindigkeitsbestimmung des Nachleuchtens hinter der Kathode.

Zu diesem Zweck wurde eine der vorhergehenden analoge Erregungsanordnung (§ 6), nur mit vertauschten Polen, angewendet. Die erhaltenen v_s -Werte sind in Tab. II. angegeben.

Tabelle II.

$T^{\circ}C$	$\frac{c}{\text{sec}}$	$v_s \frac{\text{cm}}{\text{c}}$	$\Delta v_s \frac{\text{cm}}{\text{ec}}$
100 ⁰	$1,87 \times 10^4$	$2,69 \times 10^4$	$\pm 0,15 \times 10^4$
200 ⁰	$2,21 \times 10^4$	$3,90 \times 10^4$	$\pm 0,15 \times 10^4$
300 ⁰	$2,38 \times 10^4$	$4,19 \times 10^4$	$\pm 0,15 \times 10^4$

12. Die Geschwindigkeit v_s des Nachleuchtens hinter der Kathode wächst auch mit der Temperatur, ist aber viel grösser als die thermische Geschwindigkeit.

§ 8. Der Einfluss des Hg-Dampfdrucks auf die Reichweite des Nachleuchtens.

Die Reichweite bei verschiedenen Hg-Drucken wurde mittels des Kathetometers bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. III. zusammengestellt, wo L_1 sich auf das Nachleuchten hinter der Anode, L_2 auf dasjenige hinter der Kathode bezieht.

Tabelle III.

$T^{\circ}C$	p mm	L_1 mm	L_2 mm	ΔL mm
200 ⁰	2,61	75,3	87,3	± 1
200 ⁰	2,95	54,2	63,2	± 1
200 ⁰	3,20	46,2	55,7	± 1
200 ⁰	3,90	27,9	39,8	± 1
200 ⁰	5,20	7,5	19,4	± 1

13. Die Reichweiten beider Nachleuchtungsarten sind dem Hg-Dampfdruck annähernd umgekehrt proportional.

§ 9. Bestimmung des Minimaldrucks, bei welchem das Nachleuchten aufzutreten beginnt.

Es wurde bei konstanter Temperatur (200⁰ C) der zum Erhalten des Nachleuchtens notwendige Minimaldruck im bewegten Dampfstrahl bestimmt. Eine genaue Grenze war unter gegebenen Versuchsbedingungen

nicht festzustellen, jedoch durch Extrapolation aus dem Druckwerte, bei welchem noch kein Nachleuchten, sowie demjenigen, bei welchem es schon ganz deutlich bemerkbar ist, folgt für p_{min} der Wert von 2 mm.

Daraus kann man nach der Formel (6) den Wirkungsquerschnitt des Hg-Atoms bestimmen. Man erhält, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, für den Querschnitt des erregten Atoms $\sigma_w = 6 \cdot 10^{-8}$ cm, wobei die mittlere Lebensdauer des erregten Hg-Atoms $\tau = 10^{-7}$ sec angenommen wird.

§ 10. Der Einfluss des elektrischen Feldes auf beide Arten des Nachleuchtens.

Der deutliche Unterschied der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens hinter der Anode und Kathode legt die Vermutung nahe, dass die Hg-Ionen einen Einfluss auf die Erscheinung haben können. Die während der Entladung entstehenden Hg⁺-Ionen fliegen zur Kathode, nach deren Durchquerung sie den isopotentiellen Raum der Faraday-Hülle erreichen, so dass im Nachleuchten hinter der Kathode ein bedeutender Prozentsatz von Ionen anwesend sein muss, durch deren Rekombination vielleicht der Unterschied der Intensität, Geschwindigkeit und Reichweite beider Typen des Nachleuchtens erklärt werden könnte. Um die Anwesenheit der Ionen Hg⁺ hinter der Kathode festzustellen, wurde ein positives oder negatives Zusatzfeld angewendet. Die normalen Entladungen verliefen zwischen E₁ und dem unteren Faraday-Zylinder A (Fig. 1) so, dass das Nachleuchten hinter der Kathode in der Hülle A entstand; das Zusatzfeld wurde in E₂ angelegt, indem E₁ mit dem positiven oder negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie von 140 V, 280 V verbunden wurde, während der andere Pol geerdet war. Die entsprechende Reichweite und Geschwindigkeiten⁴ sind in Tab. IV. zusammengestellt, aus der man ersieht, dass:

14. Bei Anwendung eines positiven (+E) bzw. negativen (-E) Zusatzfeldes die L₁ und v_s Werte wachsen bzw. abnehmen.

Tabelle IV.

v _s cm/sec	L mm	+E	-E
3,90 × 10 ⁴	78,5	o	o
4,50 × 10 ⁴	95,2	+140 V	o
5,20 × 10 ⁴	110,2	+280 V	o
3,30 × 10 ⁴	70,0	o	-140 V
2,70 × 10 ⁴	59,1	o	-280 V

Analoge Versuche für das Nachleuchten hinter der Anode (Tab. V) haben gezeigt, dass:

15. Das elektrische Zusatzfeld keinen Einfluss auf die Reichweite und Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens hinter der Anode hat.

Tabelle V.

v_s cm/sec	L_2 mm	+E	-E
$1,79 \times 10^4$	60,1	+140 V	—
$1,85 \times 10^4$	59,2	+280 V	—
$1,80 \times 10^4$	61,1	+400 V	—
$1,71 \times 10^4$	60,1	o	-140 V
$1,75 \times 10^4$	61,1	o	-280 V
$1,81 \times 10^4$	59,7	o	-400 V

II. Teil.

DER ANTEIL DER IONEN IM NACHLEUCHTEN.

§ 1. Apparaturanordnung.

Der deutliche Einfluss des elektrischen Feldes auf das Nachleuchten hinter der Kathode veranlasste den Verfasser, diese Erscheinung näher zu untersuchen. Es wurde die Methode einer elektrischen Sonde angewendet, mit deren Hilfe die Zahl der Ionen in der emittierenden Dampfmasse in verschiedener Entfernung von der Kathode bzw. Anode bestimmt wurde. Die Versuchsanordnung wurde derart geändert, um ein bequemes Handhaben der Sonde zu ermöglichen. Im allgemeinen war die Apparatur (Fig. 2) der vorher beschriebenen sehr ähnlich. Der im mit dem Ofen P_1 erwärmten Behälter erzeugte Hg-Dampf gelangte in den linken Teil der Röhre, wo er durch den Ofen P_2 bei konstanter Temperatur (gewöhnlich $230^0 C$) erhalten wurde, und von dort aus in den mit Wasser gekühlten Kühler W . Die Erregung des Dampfes fand folgendermassen statt: zuerst wurden die Entladungen eines kleinen Induktors B (Fig. 3) zwischen einer zylinderförmigen Netzkathode und 4 senkrecht dazu auf-

gestellten Anoden A durchgelassen. Auf diese Weise erhielt man im Zylinder eine grosse Anhäufung von Ionen und erregten Atomen. Dann wurden die zusätzlichen Elektroden E_1 und E_2 mit den Polen einer Trockenbatterie verbunden, wodurch in dem oberen und unteren Faraday'schen Zylinder F_1 und F_2 ein mit Gleichstrom von regulierbarer Spannung erregtes Nachleuchten entstand. Die Elektroden E_1 und E_2 waren 5 cm voneinander und 2 cm von den Zylinderhüllen entfernt. Die Hüllen F_1 und F_2 waren ebenso wie die Elektroden aus Nickel gefertigt, mit einem Netz verschlossen und waren 9 cm lang. In die untere Zylinderhülle konnte eine elektrische Sonde in Gestalt zweier senkrecht zueinander angebrachten Nickelplatten von den Dimensionen $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ eingeführt werden. Die Platten waren am Ende eines langen Drahtes angebracht. Die ganze Sonde befand sich auf einem eisernen Schwimmkörper, der in eine Röhre mit regulierbarem Quecksilberniveau eingetaucht war, sodass die Sonde innerhalb der Faraday-Hülle verschoben und in beliebiger Entfernung von dem von oben die Hülle verschliessenden Netz aufgestellt werden konnte.

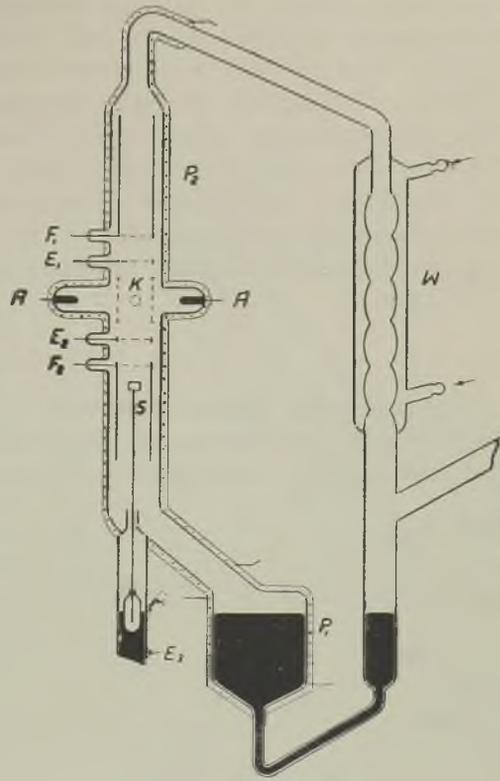


Fig. 2.

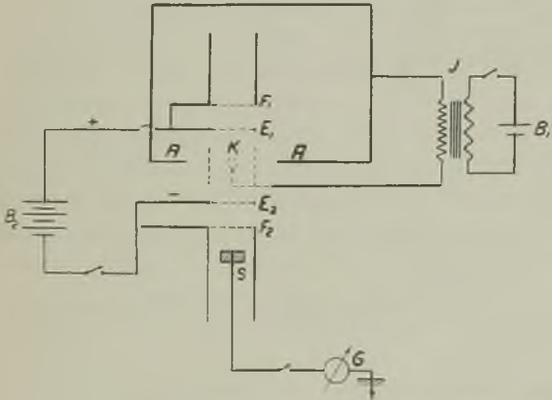


Fig. 3.

Es wurde der Ionenstrom gemessen, der zwischen dem, mit konstanter

Spannung belegten Faraday-Zylinder und der durch ein Galvanometer geerdeten Sonde floss. Das Schaltungsschema siehe man auf der Fig. 3. Eine zusätzliche Spannungs-Batterie erlaubte es festzustellen, ob man es tatsächlich mit dem Sättigungsstrom zu tun hatte. Die bei allen Ionenmessungen angewendete Erregung mit Gleichstrom aus einer Trockenbatterie hatte zum Zweck, zusätzliche elektrische Felder, die in den Metallteilen der Apparatur durch einen unterbrochenen Strom von hoher Spannung entstehen könnten, zu verhüten. Die Empfindlichkeit des zur Ionenstrommessung angewandten Spiegelgalvanometers betrug 10^{-9} Amp.

§ 2. Ergebnisse.

a) Bei einem Dampfdruck von 2,5 mm und der Temperatur von $230^{\circ}C$ wurde der Ionenstrom in verschiedenen Entfernungen von der Kathode und bei verschiedenen Spannungen des Erregungsstromes gemessen (205 V, 240 V, 280 V, 300 V und 360 V). Die Ergebnisse sind in Kurvenform (Fig. 4) dargestellt.

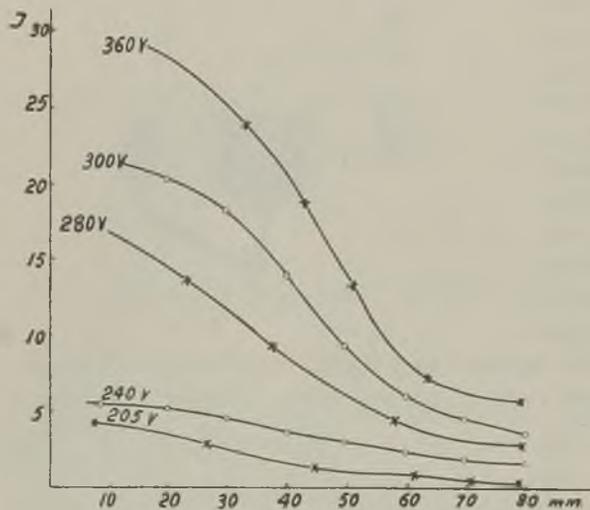


Fig. 4.

p_2 , p_3 gemessen. (Die Apparaturanordnung gestattete es nicht, den Absolutwert des Druckes, sondern nur die Druckänderung genau zu bestimmen). In Fig. 5 ist die Ionenstromintensität in Abhängigkeit vom Hg-Dampfdruck (Parameter) dargestellt.

Die Druckänderung bedingt eine Veränderung des Ionenstromes, nicht aber der Ionengeschwindigkeit.

In analoger Weise wurde der Ionenstrom im Nachleuchten hinter der Anode bestimmt.

Aus dem Verlauf der Kurven folgt, dass:

16. Bei Zunahme der Spannung des Erregungsstromes die Ionenstromintensität und die Ionenwanderungsgeschwindigkeit im Leuchten hinter der Kathode wächst.

b) Der Ionenstrom wurde bei $230^{\circ}C$ und verschiedenen, allmählich wachsenden Drucken p_1 ,

17. Die Sondemessungen haben einen sehr schwachen Strom von der Grössenordnung 10^{-9} Amp, ohne deutliche Abklingung, ergeben. Ein kleiner Zuwachs der Stromintensität findet nur in unmittelbarer Nähe der Anode, bis auf 2—3 mm von ihr, statt.

§ 3. Spektraluntersuchungen des Nachleuchtens beider Typen.

Das Nachleuchten wurde mittels eines Fuess'schen Spektrographen auf Ilford panchromatischen Platten aufgenommen.

20. Beide Arten des Nachleuchtens weisen keinen Unterschied in der Intensitätsverteilung auf. In beiden tritt das ganze sichtbare Hg-Linienspektrum und die kontinuierlichen Banden auf.

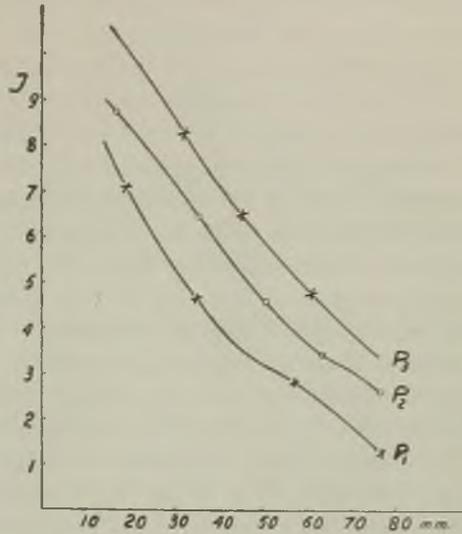


Fig. 5.

III. Teil.

Schlussbetrachtungen.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass man zwei Typen in dem elektrisch erregten Nachleuchten des Hg-Dampfes unterscheiden kann.

§ 1. Der erste Typus ist das hinter der Anode erhaltene Nachleuchten, das dem optisch erregten sehr ähnlich ist. Dieses Nachleuchten entsteht in einem Gebiet, wo das elektrische Feld die Hg^+ -Ionen in einer der Fortpflanzungsrichtung des Nachleuchtens entgegengesetzter Richtung treibt. Daraus könnte man schliessen, dass die emittierende Dampfmasse keine Hg^+ -Ionen enthalten sollte, was im Einklang mit dem Zusatzfeld (Teil I, § 10) und Sondeversuche (Teil II, § 2) ist. Als Träger dieses Leuchtens kämen in Betracht: 1. Normale negative Hg^+ -Ionen, die in der Richtung des emittierenden Dampfes getrieben würden; 2. Elektronen, die bei Erregung entstehen; 3. durch die Lumineszenz des Hg-Dampfes aus dem Faraday-Zylinder und der Sonde ausgelöste Photoelektronen. Was die erste Annahme betrifft, so erscheint sie wenig gestützt zu sein, da in den bisherigen Untersuchungen keine normalen negativen Hg^- -Ionen bekannt sind, was aus dem elektropositiven Charakter des Hg-Atoms

hervorgeht. Die anderen zwei Annahmen erscheinen dem Verfasser durchaus möglich. Die durch die Erregung erzeugten Elektronen bewegen sich in der Fortpflanzungsrichtung des Nachleuchtens, doch infolge des ziemlich hohen Druckes (Größenordnung von einigen Millimetern) ist ihre freie Weglänge gering, denn sie beträgt $4\sqrt{2}$ mal die freie Weglänge der Atome, was unter den Versuchsbedingungen $\lambda_e = 0,2$ cm ergibt. Die Erregungselektronen erleiden in der Dampfmasse sog. unechte Absorption: nach mehrmaliger Reflexion gehen sie in Elektronen thermischer Geschwindigkeit über. Infolge des kleinen Potentialgefälles an der Anode ist die Energie dieser Elektronen nicht zur Massenionisation des *Hg*-Dampfes ausreichend, wahrscheinlich findet nur Erregung der *Hg*-Atome statt. Ausser den Erregungselektronen befinden sich im Dampf hinter der Anode Photoelektronen, die ebenfalls nur kleine Energie (bis 3 V) und Reichweite besitzen und in thermische Bewegung übergehen, indem sie eine Art von Elektronengas im Dampf mit etwas grösserer Anhäufung in unmittelbarer Nähe der Anode bilden. Auf diese Weise könnte der etwas grössere, durch die Sonde aufgedeckte Strom in diesem Bereich erklärt werden. Jedenfalls weist alles darauf hin, dass dieser Strom anderer Herkunft ist, als die im Kathodennachleuchten festgestellten Ionenströme. Daher scheint die Annahme berechtigt, dass man es im Anodennachleuchten im isopotentiellen Raum nur mit einem Gemisch von erregten und normalen Atomen und Molekülen zu tun hat. Erstaunlich ist die lange Lebensdauer der Erregungszustände, sowohl der gewöhnlichen, als der metastabilen.

Die einzige bisherige Erklärung dafür war die Annahme eines Zwischenprozesses, der die normalen Atome und Moleküle in langlebige metastabile (10^{-8} sec) Zustände führt. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass das Nachleuchten erst bei höheren Drucken auftritt, die, wie bekannt, die Lebensdauer der metastabilen Zustände stark einschränken. Trotzdem die Spektralanalyse zeigt, dass eine Reihe von Emissionslinien- und -Bandenübergängen von metastabilen Niveaus zum normalen Zustand infolge der Zusammenstösse entspricht, ist es unwahrscheinlich, dass diese metastabilen Zustände die Maxima ihrer Lebensdauer erreichen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen auch gegen diese Annahme. So z. B. haben wir gesehen, dass beim Dampfdruck von 2 mm das Nachleuchten hinter der Anode sich in der dem Dampfstrahl entgegengesetzten Richtung mit einer Geschwindigkeit $v = 140$ m/sec fortpflanzt, während die Dampfstrahlgeschwindigkeit 35 m/sec ist; unter diesen Bedingungen beträgt die Reichweite 7,5 cm. Das heisst aber, dass das Nachleuchten noch nach $6 \cdot 10^{-4}$ sec in bedeutender Entfernung hinter der Anode feststellbar ist. Wenn man diese Erscheinung durch die lange Lebensdauer der metastabilen Zustände erklären wollte, müsste man annehmen, dass die in der Nähe der Anode erregten und in metastabile Zustände übergeführten Atome und

Moleküle in der Zeit 6.10^{-4} sec die Entfernung von 7,5 cm durchqueren können, was bei Beachtung der zickzackförmigen Bahnen der Gasatome mit den oben angegebenen Zahlenwerten nicht in Einklang zu bringen ist. Ausserdem ist bekannt, dass bei so hohen Dampfdrucken, infolge der grossen Zahl von Zusammenstössen, die die Atome unter diesen Bedingungen erleiden, die Atome von den Zuständen 2^3P_0 und 2^3P_2 , entweder in den Normalzustand, oder in höhere nicht metastabile Erregungszustände übergeführt werden. Ferner sind im Emissionsspektrum des Nachleuchtens nicht von den Zuständen 2^3P_0 und 2^3P_2 stammende Übergänge vorhanden. Dieses Tatsachenmaterial macht die am Anfang erwähnte Hypothese der Energieübertragung durch Stösse von einem Atom bzw. Molekül zum anderen wahrscheinlich.

Schon die vom Verfasser an anderer Stelle¹⁾ veröffentlichten Untersuchungen, die die Erregung von anderen, dem Hg-Dampf zugesetzten Metallen im Nachleuchten festgestellt haben, spricht für diese Annahme. Die Energieübertragungswahrscheinlichkeit ist um so grösser, je weniger die angegebenen und aufgenommenen Quanten sich voneinander unterscheiden, d. h. sie ist am grössten im homogenen Dampf. Die gemessene mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens hinter der Anode ist mit der Annahme der Energieübertragung und daraus folgenden Zusammenhängen (I. Teil, § 1) im Einklang. Die festgestellte Abhängigkeit der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens von der Temperatur ist der thermischen Geschwindigkeit der Atome (nicht Moleküle) am meisten ähnlich. Da es beinahe sicher ist, dass in der Übertragung der Erregungszustände auch die Moleküle beteiligt sind, so erscheint es wahrscheinlich, dass während des Emissionsprozesses ein Zerfall der Hg-Moleküle stattfindet und dass während dessen das Molekül eine bedeutend grössere Geschwindigkeit als gewöhnlich besitzt.

Sehr charakteristisch ist der Einfluss des Hg-Dampfdruckes auf die Reichweite des Nachleuchtens. Zwar konnte bei den Reichweitenmessungen die Konstanz der Erregung infolge der mit der Druckänderung verbundenen Stromdichteänderungen nicht beibehalten werden, jedoch die Grössenordnung dieser Änderungen ist viel kleiner als die entsprechenden Änderungen der Reichweite. Diese Änderung der Reichweite wird erklärt durch die Verkleinerung der freien Weglänge bei gleichzeitigem Zuwachs der Zahl der Zusammenstösse.

Die Übertragung aller möglichen Erregungszustände durch unelastische Stösse wäre also die Ursache für die lange Lebensdauer des Nachleuchtens.

§ 2. Etwas verschieden sind die Verhältnisse im Nachleuchten hinter der Kathode (II. Typ des Nachleuchtens).

1) C. R. Soc. Pol. Phys., III, 257, 1928.

Die bei der Entladung erzeugten Ionen Hg^+ durchqueren die Kathode und werden durch das elektrische Feld in die emittierende Dampfmasse getrieben, so dass diese einen bedeutenden Prozentsatz von Hg^+ -Ionen aufweisen muss, was durch die Sondemessungen in Gestalt eines in weiterer Entfernung von der Kathode abklingenden Ionenstromes von 10^{-6} Amp. festgestellt worden ist. Der erhaltene Strom muss hier als die Summe des Ionenstromes und des aus den Zylinder- und Sondewänden ausgelösten Photoelektronenstromes betrachtet werden. Dieser Elektronenstrom muss demjenigen im Nachleuchten hinter der Anode analog sein. Er ist gleich in verschiedenen Punkten der Reichweite und beträgt hinter der Anode 10^{-9} Amp. Im hier besprochenen Fall kann er sich nur in der Intensität unterscheiden.

Die Spektralanalyse zeigt nämlich, dass die Spektren im Nachleuchten hinter der Kathode 2 bis 3 mal stärkere Intensität haben. Daraus kann man schliessen, dass die Intensität des Ionenstromes schlimmstenfalls 10^{-8} Amp. betragen kann. Wenn man die konstante Intensität in verschiedenen Punkten der Reichweite beachtet, so wird die Korrektur, die anzubringen ist, um den reinen Ionenstrom zu erhalten, nur den Absolutwert des gemessenen Stromes, nicht aber den Charakter der erhaltenen Kurven verändern. Aus diesen Kurven aber geht hervor, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ionen von der Spannung des erregenden Stromes abhängt und in grösserer Entfernung von der Kathode kleiner zu werden scheint. Gleichzeitig ersieht man (Fig. 5), dass diese Geschwindigkeit nicht vom Druck abhängt, da die entsprechenden Kurven analogen Verlauf aufweisen. Wenn man das Nachleuchten hinter der Kathode, als ein durch das Eindringen von Kanalstrahlen in die unerregte Dampfmasse hervorgerufenen Leuchten betrachtet, so muss man eine Anzahl von Erscheinungen erwarten, die beim Durchgang von Kanalstrahlen durch Gase stattfinden. Wie bekannt, besitzen die Strahlen grosse kinetische Energie und rufen starke Ionisation und Erregung des Gases, in dem sie sich bewegen, hervor.

Die Arbeiten, welche sich mit den Ionenstrahlen befassen, betreffen jedoch immer Kanalstrahlen von grosser Geschwindigkeit und kleinem Gasdruck. Im Nachleuchten hinter der Kathode ist dagegen der Dampfdruck hoch und die kinetische Energie der Hg^+ -Ionen relativ klein.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Reichweite und die Lebensdauer der Hg^+ -Ionen übt der Druck aus. Unter den Versuchsbedingungen ergibt sich in Anlehnung an die Arbeiten von Wien¹⁸⁾, Königsberg¹⁹⁾ u. a., nach denen die freie Weglänge eines ionisierten Atoms einige Male kleiner ist, als diejenige des neutralen Atoms, für die Reichweite der Hg^+ -Ionen der Wert 10^{-2} cm. Die Energie der Ionen hängt von ihrer Geschwindigkeit ab, die wieder durch das Potentialgefälle der Kathode

gegeben ist. Dieses ist in unseren Versuchen selbst bei Anwendung der Hochspannungsentladungen (2 500 V) nicht gross und wird bei den Gleichstromentladungen von 400 V sehr klein, so dass es den Wert des Ionisierungspotentials des Quecksilbers nicht erreicht. Unter diesen Bedingungen besitzen also die *Hg*-Ionen kleine Reichweite und Energie. Deshalb sollten sie auch kleine erregende und ionisierende Wirkung ausüben. Auf die ausserordentliche Unbeständigkeit der Kanalstrahlen, die ebenfalls *Hg*⁺-Ionen sind, und ihre schnelle Rekombination, selbst bei niedrigen Drucken, hat schon *Wien* hingewiesen. Um so erstaunlicher erscheint die in dieser Arbeit festgestellte Tatsache, dass eine bedeutende Anzahl von *Hg*⁺-Ionen im Nachleuchten in grossen Entfernungen von der Kathode und bei ungünstigen Bedingungen für die Existenz der Ionen festgestellt wird. Es ist unwahrscheinlich, dass die bei der Erregung gebildeten Ionen nur durch Diffusion in einer Zeit von 10^{-4} sec bei einem Dampfdruck von 6 mm bis auf die Entfernung von einigen Zentimetern von der Kathode gelangen könnten. Die im II. Teil angeführten Sondeuntersuchungen haben jedoch einen in wachsenden Entfernungen abklingenden Ionenstrom ergeben. Als einzig mögliche Erklärung dieser regelmässigen Abklingung der Ionenzahl erscheint die Annahme einer massenhaften Übertragung des Ionisierungszustandes durch Zusammenstösse. Diese vielfach untersuchte Erscheinung (*Wien*, *Stark*, *Thomson*) besteht in der Umladung der Ionen, indem beim Zusammenstoss eines ionisierten mit einem neutralen Atom ein Elektron vom letzteren auf das erstere übergeht. Während die Wahrscheinlichkeit einer durch die kinetische Energie der Ionen hervorgerufenen Ionisierung (Abspaltung von Elektronen) hier sehr klein ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Umladung sehr gross.

Das Nachleuchten hinter der Kathode sollte also folgendermassen zu deuten sein: Ganz nahe hinter der Kathode befindet sich eine kleine Schicht von den in der Entladung gebildeten *Hg*⁺-Ionen. Der Ionisierungszustand überträgt sich durch die Umladungen in die tieferen Schichten des Dampfes. Die in den *Faraday*-Zylinder eintretenden Ionen haben eine Geschwindigkeit, die viel grösser ist, als die thermische Geschwindigkeit. Wahrscheinlich wird bei den Umladungen ausser dem Ionisationszustand auch ein Teil der Geschwindigkeit übertragen (diese Erscheinung ist für die Kanalstrahlen beobachtet worden). Infolgedessen besitzen auch die neugebildeten Ionen grössere Geschwindigkeit als die thermische. In weiteren Entfernungen befinden sich immer mehr Ionen von thermischer Geschwindigkeit. Deshalb weisen die Abklingungskurven in weiteren Entfernungen von der Kathode und für kleinere Entladungsspannungen keinen jähen Abfall auf. Nur ein Teil der in der Zeiteinheit gebildeten Ionen wird Umladungen erfahren, der Rest wird rekombinieren, indem die im *Hg*-Dampf befindlichen freien Elektronen aufgefangen werden.

Die sich wiedervereinigenden Ionen werden das Nachleuchten des zweiten Typus emittieren.

In optischer Hinsicht ist das Nachleuchten hinter der Kathode demjenigen hinter der Anode ganz ähnlich. Hier und dort fehlen die Funkenlinien, die Intensitätsverteilung ist dieselbe. Die Abwesenheit der Funkenlinien weist darauf hin, dass das Nachleuchten nicht von erregten Ionen, sondern von erregten Atomen ausgestrahlt wird. Da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens viel grösser als die thermische Geschwindigkeit ist und mit der Entladungsspannung wächst, so kann man schliessen, dass die Träger des Leuchtens eine grössere Geschwindigkeit besitzen, also wahrscheinlich rekombinierende Hg^+ -Ionen sind.

Ein Vergleich des Nachleuchtens beider Typen zeigt, dass der Unterschied vor allem in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit liegt. Trotzdem man im Nachleuchten hinter der Kathode nicht gleichzeitig die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens und der Hg^+ -Ionen bestimmen konnte, da bei den optischen Untersuchungen stärkere unterbrochene, bei den elektrischen hingegen schwächere Gleichströme angewendet werden, kann man aus den Versuchsergebnissen eine deutliche Parallelität der optischen und elektrischen Erscheinungen ersehen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens hinter der Kathode und diejenige der Ionen hängen von denselben Faktoren ab. Die Untersuchungen mit dem Zusatzfeld haben einen deutlichen Einfluss des elektrischen Feldes auf die Geschwindigkeit und Reichweite des Leuchtens ergeben. Im folgenden wurde der Einfluss desselben Feldes auf die Geschwindigkeit und Reichweite der Ionen gezeigt. Die gegenseitige Abhängigkeit der elektrischen und optischen Erscheinungen scheint deutlich zu sein; sie erlaubt, das Bild der Prozesse im Nachleuchten hinter der Kathode zu vervollständigen. Die rekombinierenden Ionen emittieren nur teilweise, während der Rest ebenfalls den Erregungszustand, so wie die Ionen den Ionisierungszustand, durch Zusammenstösse an andere Atome abgeben.

Zusammenfassend kann man folgende im Nachleuchten hinter der Kathode parallel verlaufende Elementarprozesse unterscheiden:

1. Übertragung des Ionisierungszustandes durch Zusammenstösse.
2. Übertragung des Erregungszustandes durch Zusammenstösse.
3. Rekombination.
4. Emission des Nachleuchtens.

Eine entscheidende Rolle spielen hier Zusammenstösse und Rekombination, so dass das Nachleuchten dieses Typus als Stoss-Rekombinationserscheinung aufgefasst werden kann.

Was das Nachleuchten hinter der Anode betrifft, so spielen hier die Prozesse 2 und 4 eine entscheidende Rolle, so dass dieses Nachleuchten als Stosserscheinung aufgefasst werden kann.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski bin ich für seine wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

13. Januar 1930.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

L I T E R A T U R.

- 1) W. Grotrian. Siehe P. Pringsheim 2).
- 2) P. Pringsheim. Handbuch der Physik. Bd. XXIII „Quanten“. Kap. 5. Ziff. 26, S. 522 u. f.
- 3) Phillips. Siehe P. Pringsheim 2).
- 4) L. Hayner. Phys. Rev. 23, 294, 1924. Phys. Rev. 26, 364, 1925. Zs. f. Phys. 35, 365, 1926.
- 5) R. J. Strutt. Proc. Roy. Soc. London (A). 76, 428, 1905.
- 6) C. D. Child. Phil. Mag. 31, 139, 1916.
- 7) N. H. Ricker. Phys. Rev. 17, 195, 1921.
- 8) S. Hartley. Proc. Roy. Soc. London (A). 76, 428, 1905.
- 9) R. W. Wood. Siehe 2).
- 10) A. Terenin. Ebenda.
- 11) F. Kannenstine. Astrophys. Journal. 55, 345, 1922. Astrophys. Journal. 59, 133, 1924. Phys. Rev. 19, 540, 1922. Phys. Rev. 20, 115, 1922. Phys. Rev. 23, 108, 1924.
- 12) M. Marshall. Astrophys. Journal. 60, 243, 1924.
- 13) C. Eckart. Phys. Rev. 26, 454, 1925.
- 14) H. W. Meissner. Ann. d. Phys. 76, 124, 1925. Phys. Zs., 26, 687, 1925.
- 15) H. B. Dorgelo. Physica. 5, 429, 1925. Zs. f. Phys. 34, 766, 1925.
- 16) S. Pieńkowski. Spraw. P. T. F., zesz. IV, 7, 1925.
- 17) P. Pringsheim. Siehe 2).
- 18) W. Wien. Sitz. Ber. d. Berl. Akad. — Ann. d. Phys. 39, 528, 1912.
- 19) J. Königsberg, J. Kutschewski. Ann. d. Phys. 37, 161, 1912.

Eingegangen am 1. August 1933.

Maximilian Plotnikow jr.

Über die Methodik der Strahlungsmessung mit dem Thermophotometer.

Zusammenfassung.

Es werden: die Messung der Strahlungsenergie nach einer Methode, die auf der Umwandlung der strahlenden Energie in die molekularkinetische eines Gases basiert, die Bestimmung des Transformationskoeffizienten dieser Umwandlung, sowie einige nach dieser Methode vorgenommenen Messungen beschrieben.

Einleitung.

In früheren Mitteilungen¹⁾ sind zwei Modelle des Thermophotometers, eines für einfache Messungen und Demonstrationszwecke und das andere für meteorologische Zwecke beschrieben worden. Beide verfolgen den Zweck, basierend auf dem gas-thermometrischen Effekte, die Energie verschiedener Strahlungen im absoluten Masse messen zu können. Die ersten Probeversuche wurden von I. Plotnikow schon im Dezember des Jahres 1922 ausgeführt. Im Jahre 1926 wurde mit der Konstruktion des dritten grossen Modells für präzise Laboratoriummessungen begonnen, dessen endgültige Fertigstellung und Inbetriebsetzung infolge technischer und finanzieller Schwierigkeiten sich stark verzögerte. Erst im Dezember 1930 konnte ich mit der Arbeit mit diesem Apparate beginnen²⁾.

¹⁾ I. Plotnikow, ZS. f. technische Physik 5, 122, 1924; 6, 528, 1925; 7, 356, 1926; Modell I ausgestellt im „Deutschen Museum der Meisterwerke“ München. vergl. auch: Photochemische Versuchstechnik, 2. Aufl., 1928, Leipzig; „ „ Photochemie für Mediziner, Thieme Verlag, 1928, Leipzig; „ „ VI Congrès international de Photographie à Paris, s. 116, 1925; Photochemie Katalog, 1928 von der Firma F. Köhler, Leipzig.

²⁾ Diese Veröffentlichung stellt einen Auszug aus meiner Dissertation zur Erlangung des Doktorats der techn. Wissenschaften an der Zagreber Universität dar, die am 14. Mai 1933 von der Techn. Fakult. angenommen wurde.

Diese Methode geht von dem folgenden Prinzip aus. In einem Gasraum R (s. Fig. 1), der mit einer Kapillare verbunden ist, befindet sich eine dünne schwarze Fläche P zur Absorption der Strahlung. Die absor-

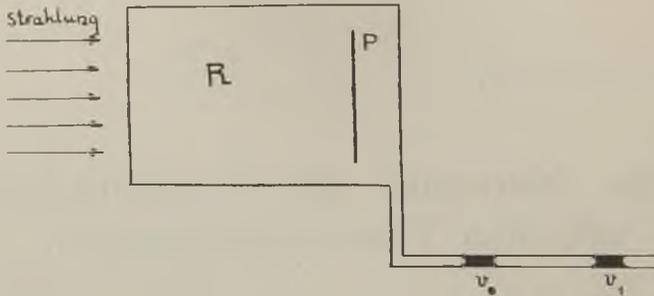


Fig. 1

bierte Energie wird teilweise in die molekularkinetische Energie des umgebenden Gases, teilweise in Schwingungsenergie und Wärmeenergie der Empfangsplatte selbst umgewandelt. Diese Vergrößerung der kinetischen Energie der Gasmoleküle wird nicht für alle Moleküle gleich sein, deshalb können wir die energetische Beziehung zwischen der absorbierten Energie A und der umgewandelten Form auf folgende Weise schreiben:

$$A = \sum \frac{mc^2}{2} + Q + R,$$

wo $\sum \frac{mc^2}{2}$ die kinetische Energie der verschieden beschleunigten Moleküle darstellt, R — den reflektierten Teil und Q die Summe aller anderen Umwandlungsmöglichkeiten bezeichnet. Da die Zunahme der kinetischen Energie der Gasmoleküle sich durch die Vergrößerung des Gasdruckes kennzeichnet, so können wir dieselbe auch durch die Volumvergrößerung, die entsteht, falls der Gasraum mit einem beweglichen Verschluss in Form eines Flüssigkeitstropfens versehen ist, messend verfolgen. Aus dem Unterschiede der Volumina v_0 und v_1 vor und nach der Bestrahlung können wir den in die kinetische Energie umgewandelten Teil berechnen und mit der von der Empfangsplatte absorbierten Energie vergleichen, d. h. den Transformationskoeffizienten der Umwandlung der Strahlungsenergie in die molekularkinetische bestimmen. Haben wir eine monochromatische Strahlung von der Frequenz ν , so können wir die absorbierte Energie A auch in Quantenform darstellen, nämlich, gleich $n h \nu$ setzen und diese in Beziehung mit der kinetischen Energie $\sum \frac{mc^2}{2}$ der Mole-

küle bringen. Es wäre interessant, die Abhängigkeit der maximalen Molekülgeschwindigkeit c von der Frequenz ν festzustellen. Es könnte sein, dass sie hier eine umgekehrte sein wird, als bei dem photoelektrischen Effekte, nämlich, dass die Geschwindigkeit bei kleineren Frequenzen, d. h. bei grösseren Wellenlängen, besonders bei Wärmestrahlen, am stärksten und im Ultraviolett am schwächsten sich ergeben wird.

Wie die Versuche von Kriegsmann, Kircher und Schmitz¹⁾ gezeigt haben, geben sogar die Röntgenstrahlen noch eine messbare Volumenausdehnung.

Die Thermophotometer, die uns gestatten, die Strahlungsenergie im absoluten Masse zu messen, müsste man eigentlich als „Strahlungsenergometer“ bezeichnen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Apparate, wenn ihre Empfindlichkeit noch mehr gesteigert werden wird, was vollständig im Bereich der Möglichkeit ist, wie wir weiter unten sehen werden, eine weite Verwendung in der Physik, Medizin, Meteorologie und Photochemie finden werden. Deshalb ist in folgenden Kapiteln in kurzer Form die Beschreibung des letzten Modells 3, sowie die Messmethodik, die Bestimmung des Transformationskoeffizienten und die Resultate einiger Messungen an strahlenden Flächen und Flammen angegeben.

1. Beschreibung des Apparates.

Den Hauptteil des Apparates stellt der Strahlungsempfängerraum dar, dessen Durchschnitt aus der Fig. 2 ersichtlich ist. Der Hohlraum A wird aus einer weissen plastischen Masse „Herolit“ geformt. Diese Masse ist ein sehr schlechter Wärmeleiter. Von aussen wird die Oberfläche noch mit Bronzelack bedeckt; diese Masse lässt sich gut mechanisch bearbeiten. An der Rückwand befindet sich ein Konus D , der leicht durch eine Schraube S aus demselben Material fest angeschraubt werden kann. An diesen Konus wird die Strahlungsempfangsplatte P angebracht. In unserem Falle bestand sie aus einer 0,1 mm dicken Platinscheibe von 5 cm Durchmesser, die elektrolytisch mit Platinschwarz bedeckt war.

Der Hohlraum R ist mit einer planparallelen Quarzplatte B von 2 mm Dicke abgeschlossen. Da bei diesem Apparate in erster Linie für die Dichtigkeit gesorgt werden muss, so wird die Quarzplatte an den Kontaktstellen mit heissem Bienenwachs verdichtet, ebenso der Konus D bei der Verschraubungsstelle S . Mittels langer Metallschrauben wird an die Wände des Reservoirs R noch ein Ansatz mit der Irisblende I angebracht

¹⁾ H. Kircher und W. Schmitz, ZS. f. Physik, 36, 484, 1926; L. Kriegsmann, ZS. f. Phys., 32, 542, 1925.

und darauf noch der zweite Ansatz *C* mit einer Abblendungs-scheibe *E*, die nach aussen einen Spiegel darstellt und die mit Hilfe einer elastischen Übertragung (wie bei photographischen Apparaten) von der Sitzstelle des Beobachters seitwärts aufgeklappt oder zugeklappt werden kann. Zwei solche Strahlungsempfangsreservoirire waren mittels einer Glaskapillare bei *K* mit einem Dreiweghahn miteinander verbunden, indem die Glaskapillare mit dem Dreiweghahn in einem länglichen Trog aus derselben Masse gut gedichtet und eingebettet war. Die glaskapillare Verbindung war dieselbe wie die schon früher beschriebene¹⁾. Mittels des Dreiweghahns

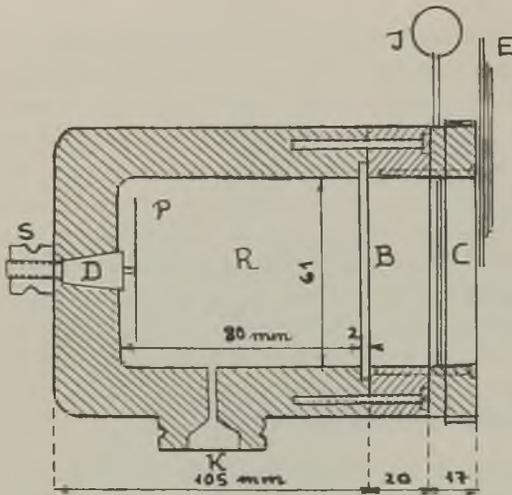


Fig. 2

konnte man die Reservoirire entweder mit der Aussenluft direkt verbinden oder abschliessen. Man konnte auch beide gleichzeitig oder einzeln mit einer anderen Kapillare mit dem beweglichen Tropfen, die sich aussen befand, verbinden. Diese äussere Kapillare war auf folgende Weise angebracht. Auf die hervorragenden und an der Oberfläche geschliffenen Enden der inneren Kapillare wurden ebenfalls innerlich geschliffene Konusansätze mit unter rechten Winkel gebogenen kurzen Enden aufgesetzt.

Zwischen ihnen wurden mittels Gummiröhrchen Kapillaren von immer derselben Länge und Dicke, aber verschiedenen inneren Durchmessern, nach Möglichkeit dicht an die beiden Enden angebracht. Diese Anordnung gestattete nicht nur eine leichte Auswechslung der Kapillaren, leichte Füllung mit dem Tropfen, sondern auch leichte Variation ihrer Lage, die nicht nur zur Horizontalstellung der Kapillare, sondern auch zur Schrägstellung zwecks Verschiebung des Tropfens an die gewünschte Stelle notwendig war. Unter der Kapillare befand sich zwecks besserer Ablesung eine Milchglasscheibe mit einem kleinen Lämpchen. Oberhalb der Kapillare befand sich zu demselben Zweck eine rechteckige, der Länge nach verschiebbare, starke Lupe auf Kugellager. Der ganzen Länge nach war die Kapillare ausserdem noch mit einer dicken Spiegelglasplatte vom Beobachter geschützt, um etwaige Beeinflussung durch Atmung während

¹⁾ I. Plotnikow, ZS. f. techn. Phys. 5, 122, 1924; Köhlers Photochemie-Katalog, 1928.

der Messung zu vermeiden. Die ganze Apparatur war auf einem Eichenholztisch montiert, wie aus der Fig. 3, die die Gesamtansicht darstellt, zu ersehen ist. Seitwärts war noch ein zweiter Tisch unter einem Winkel angebracht, auf dem sich Ampèremeter, Voltmeter, Pyrometer, Manometer für Dichteprüfung des Apparates, Widerstand und anderes, zur Apparatur und zur Beobachtung notwendiges Zubehör, befand. Die beiden Strahlungsempfangsreservoirs konnten in beliebiger Stellung befestigt werden. Bei meinen Untersuchungen war die in der Zeichnung angegebene Stellung eingehalten. An beide Reservoirs waren zwei optische Bänke, ebenfalls aus Holz, angepasst und

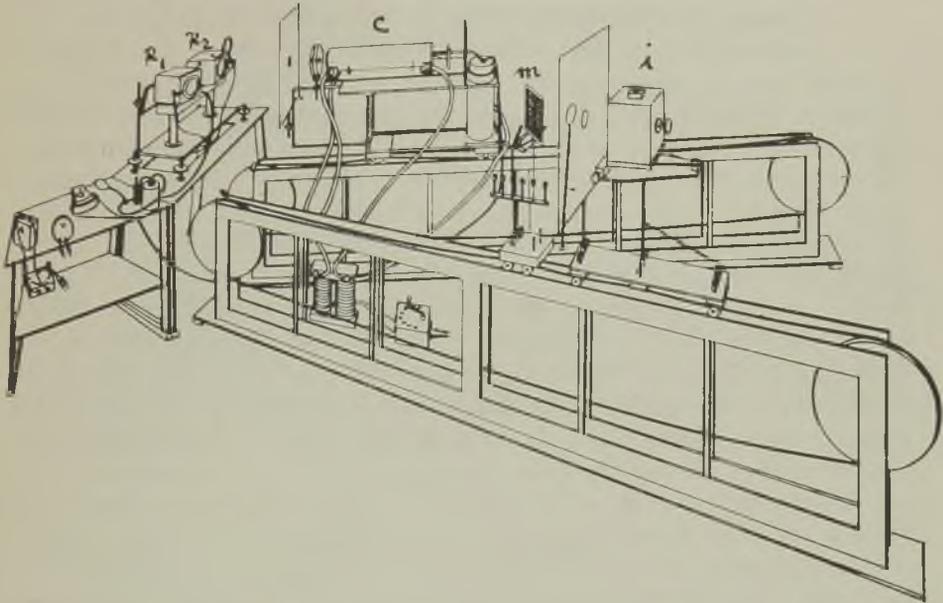


Fig. 3.

Thermophotometer, Modell III, äussere Ansicht. R_1, R_2 = Die Strahlungsempfangsreservoirs, c = schwarzer Körper nach Lummer-Kurlbaum, m = Drahtnetzgestell, i = Glühkerze.

an die Diele festgeschraubt. Auf diesen konnten sich Rollplattformen spezieller Konstruktion und verschiedener Grösse bewegen, die unten an eine Metallkette befestigt und mit Hilfe der an beiden Enden der optischen Bank angebrachten, mit feinen Teilungen versehenen Holzkreise längs der Bank verschoben werden konnten. Die Verschiebung konnte messbar verfolgt werden. Auf diesen Rollplattformen, die sich als sehr praktisch erwiesen haben, konnte man allerlei Vorrichtungen aufstellen. In der Fig. 3 sind als Illustration nur: der „schwarze Körper“ „ c “ (nach Lummer-Kurlbaum von Heraeus-Hanau) samt Dewargefäss und Abblendschirmen, die „Glühkerze“ „ i “ mit dem Schirm und

das Metalldrahtnetzgestell „m“, von denen weiter unten die Rede sein wird, abgebildet.

Dieser Apparat war teilweise von der Firma F. Köhler Leipzig, teilweise in der Werkstatt unseres Institutes vom Institutsmechaniker A. Fumić gefertigt.

2. Die Versuchsmethode.

a) Allgemeines.

Die Messung der strahlenden Energie mit diesem Apparate hat sich überraschenderweise als sehr einfach erwiesen. Nachdem die Kapillare mit dem Tropfen eingestellt war, öffnete man mit einer Handbewegung die beiden Abblendescheiben vor den Strahlungsempfängern. Der Tropfen beginnt sofort in der Richtung vom bestrahlten zum unbestrahlten Reservoir zu gleiten, man setzt die Stoppuhr ($1/10$ Sek. Einstellungsgenauigkeit) in dem Moment, wo der Tropfen den ersten Strich auf der Kapillare passiert, in Bewegung und hält sie wieder auf, wenn er den zweiten Strich etwa in der Entfernung von 5–80 mm, je nach der Geschwindigkeit, passiert. Dann wieder eine Handbewegung, die Abblendescheiben verdecken die Empfänger und der Versuch ist beendet. Alle diese Manipulationen erfordern höchstens 2 Minuten. Vor dem Versuch werden die beiden Reservoirs durch den Dreiweghahn miteinander direkt verbunden; nachdem ein Ausgleich des Drucks durch die Stellung des Hahnes stattgefunden hat, verbindet man sie mit der den Tropfen enthaltenden Kapillare. Nach der Beendigung des Versuches werden sie wieder miteinander direkt verbunden und man wartet einige Zeit, etwa 5 Minuten, ab, bis sich wieder alles ausgeglichen hat, dann beginnt man die Messung von Neuem. Hat man eine Serie von Messungen gemacht, so ist es ratsam, die Empfänger bei offenen Abblendescheiben ausruhen, d. h. sie ausstrahlen zu lassen, wobei die Strahlungsquelle abgeblendet gehalten wird. Für relative Messungen genügt es, das Verhältnis der Geschwindigkeiten des Tropfens von dem zu untersuchenden Objekt in Bezug auf irgend eine Quelle, die willkürlich als Vergleichseinheit gewählt ist, zu bestimmen. Für absolute Messungen muss man die Kapillare eichen. Zuerst musste man den Einfluss des Durchmessers der Kapillare auf die Geschwindigkeit feststellen. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von Kapillaren mit den Durchmessern 1,94, 1,69, 1,56, 1,25, 1,09, 0,84, 0,63, 0,42, 0,24 mm genommen. Der Durchmesser wurde auf die übliche Weise mittels Abwägung der Quecksilbersäule von bestimmter Länge bestimmt. Als beste Flüssigkeit für den Tropfen hat sich der Petroläther erwiesen. Damit der Tropfen gut sichtbar ist, wurden dem Petroläther geringe Mengen Sudanschwarz, der den Tropfen dunkelbraun färbt, ohne irgendwie nachteilig auf die Bewegung

zu wirken, hinzugefügt. Es hat sich erwiesen, dass man die Tropfenlänge von 4 bis 15 mm ändern kann, ohne dass die Geschwindigkeit sich merklich ändert. Dieser Befund ist von Wichtigkeit, weil er die Arbeit sehr erleichtert. Den Einfluss des Kapillardurchmessers ersieht man am besten aus der Tabelle I und der Fig. 4. Die Volumänderung pro Sekunde

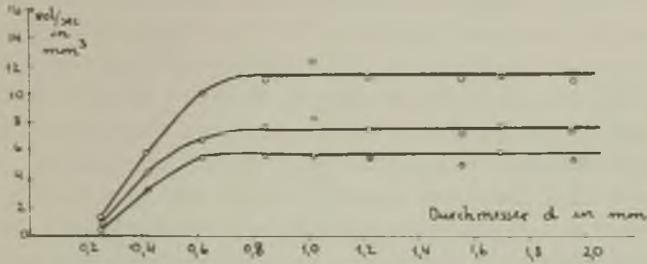


Fig. 4

bleibt bei der Verkleinerung des Durchmessers konstant bis zu dem Durchmesser von 0,8 mm, von wo an die Volumänderung pro Sekunde schnell abnimmt und asymptotisch einem Grenzwerte zustrebt. Bei den Messungen wurde ausschliesslich mit dem Durchmesser 0,84 mm gearbeitet. Die lineare Geschwindigkeit des Tropfens ändert sich dagegen stark mit dem Durchmesser der Kapillare und dient zur Charakteristik der Empfindlichkeit des Apparates.

Tabelle I.

Änderung der Empfindlichkeit
in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser.

Durchmesser <i>d</i>	Volum/sec.		
	I	II	III
1,94	11,3	7,6	5,6
1,69	11,4	8,0	6,1
1,56	11,2	7,2	4,9
1,25	11,2	7,6	5,6
1,09	12,6	8,6	5,8
0,84	11,3	7,9	5,7
0,63	10,1	6,6	5,0
0,42	5,8	4,5	3,4
0,24	1,3	1,0	0,8

I, II, III bedeuten 3 Serien von Messungen bei verschiedener Intensität der Strahlung.

Weiter hängt die Geschwindigkeit des Tropfens davon ab, ob bei der Messung der Empfänger, der die Strahlung empfängt, mit dem anderen Reservoir oder mit der Aussenluft verbunden ist. Im letzten Fall ist die Geschwindigkeit des Tropfens zweimal so gross. Da aber diese Anordnung zugleich auch ein sehr empfindliches Barometer darstellt, so wird der Tropfen immer hin und her schwanken, falls das Wetter unruhig ist, was bei uns fast immer der Fall war. Deshalb wurde eine andere Methode angewandt, nämlich, der Strahlungsempfänger war anstatt mit der Aussenluft, mit einer grossen Flasche von 10 Liter Inhalt, die in einer Holzkiste mit Holzspänen eingebettet und von aussen noch mit Aluminiumbronze bestrichen war, verbunden, so dass die kleinen Temperaturschwankungen des Zimmers keinen Einfluss hatten. Hier war die Geschwindigkeit, wie durch zahlreiche Messungen festgestellt wurde, zwar nicht zweimal, sondern 1,81 mal grösser, also immerhin fast um 80 % höher, was für viele Fälle, wo es sich um schwache Wirkungen handelte, von Belang war. Alle Messwerte wurden immer so korrigiert, als ob das Reservoir mit der Aussenluft verbunden wäre. Gewöhnlich wurden 4—5 Messungen ausgeführt und davon der Mittelwert genommen. Irgend welche schädliche Induktion- oder Nachwirkungserscheinungen bei Tropfenbewegungen sind nicht beobachtet worden. Zur Illustration sei hier in der Tabelle II eine Messreihe angeführt:

Tabelle II.

Einzelne Messungen der Laufzeit des Tropfens in Sek.	Mittelwert	Geschwindigkeit des Tropfens in mm/sec
4,0, 4,0, 4,1, 4,0	4,0	13,5

Diese Versuche sind mit dem „schwarzen Körper“ bei der Tropfenweglänge von 54 mm ausgeführt.

Die anfangs geplante Messmethode mit der Beleuchtung der beiden Reservoirs mit verschiedenen Lichtquellen und Ausbalanzierung der Intensitäten durch die Veränderung der Entfernung einer Lichtquelle nach dem Photometerprinzip hat sich als ungeeignet erwiesen. Es war schwer, den Tropfen zum ruhigen Stehen zu bringen und ein langes Belichten machte die Messung unsicher. Deshalb wurde diese Methode ganz fallen gelassen und nur nach der oben beschriebenen gearbeitet.

b) Lichtabschwächung durch Drahtnetze.

Das Problem der Lichtabschwächung spielt bei allen Strahlungsforschungen eine grosse Rolle. Bekanntlich ist die Methode der quantitativen Lichtabschwächung mit Hilfe feiner metallischer Drahtnetze die

beste, weil sie einfach, handlich und unabhängig von der Wellenlänge ist (die bisherigen Messungen¹⁾ erstreckten sich auf das sichtbare und ultraviolette Gebiet). Deshalb wurde sie in den beschriebenen Untersuchungen angewandt. Zu diesem Zwecke wurde in unserem Institute ein spezielles Gestell *m* (s. Fig. 3) für die Drahtnetze, die in einem vier-eckigen Rahmen aufgespannt und um die Axe drehbar waren, konstruiert. Dieses Gestell mit ablesbarer Winkeleinstellung konnte ebenfalls auf einer Rollplattform befestigt werden, ausserdem befanden sich auf diesem Gestell noch eine Reihe von Winkelfassungen, in denen man Glas-, Quarz-, Lichtfilter- und andere durchsichtige Scheiben oder andere Netze aufstellen konnte. Ich hatte eine Serie von Drahtnetzen mit verschiedenen Maschen-grössen zur Verfügung, die die auffallende Strahlung verschieden stark abschwächten. Die feinere Regulierung konnte durch die Variierung der Neigung der Drahtnetzfläche zum auffallenden Strahl stattfinden. In der Tabelle III sind die Resultate der Messungen bei verschiedenen Neigungswinkeln angegeben.

Tabelle III.

Bezeichnung der Drahtnetze	Zahl der Maschen auf 1 cm ²	Draht-dicke in mm	0°		30°		40°		50°		60°	
			<i>D</i>	<i>i</i>								
I	64	0,29	51,4	0,67	47,4	0,75	42,0	0,87	38,3	0,96	32,8	1,11
II	144	0,16	56,0	0,58	51,8	0,66	46,8	0,76	42,8	0,85	36,4	1,01
III	196	0,15	51,7	0,66	46,4	0,77	42,7	0,85	38,3	0,96	30,1	1,20
IV	360	0,11	49,2	0,71	43,9	0,83	38,4	0,96	31,4	1,16	23,4	1,43
V	740	0,08	46,0	0,78	41,6	0,88	36,6	1,00	32,8	1,12	25,0	1,39
VI	529	0,13	31,0	1,17	—	—	—	—	—	—	—	—

D ist die Durchlässigkeit in %, *i* die Lambert'sche Abschwächungskonstante.

Es wird beabsichtigt, die quantitative Beziehung zwischen Maschen-grössen, Winkelstellung und der Lichtabschwächung zu bestimmen. Ausserdem wurden Messungen mit zwei hintereinander gestellten gleichen und verschiedenen Drahtnetzen ausgeführt. Diese Messungen ergaben eine volle Übereinstimmung mit dem Lambert'schen Exponentialgesetze:

$$J = J_0 e^{-i_1 - i_2}$$

¹⁾ Literatur darüber s. I. Plotnikow, Abderhald. Handb., Heft 323, S. 1817, 1930.

wo i_1 und i_2 die Lambertschen Abschwächungskonstanten bedeuten. Diese Messungen wurden an einer Serie von Drahtnetzen mit den Wärmestrahlen ausgeführt. Zur Kontrolle wurden in unserem Institute von Herrn Ing. Sivek die Abschwächungskonstanten der Drahtnetze mit dem Spektralphotometer von König-Martens-Grünbaum für das Licht der grünen Linie $546 \text{ m}\mu$ bestimmt und eine vollständige Übereinstimmung, bei 10 verschiedenen Drahtnetzsorten, mit meinen Messungen gefunden. Dies ist noch ein Beweis dafür, dass die Abschwächung des Lichtes auch für Wärmestrahlen dieselbe ist, wie für sichtbares und ultraviolette Licht. Deshalb kann diese Methode als eine universelle betrachtet werden. Ausserdem wurden die Drahtnetze blank und mattgeschwärzt gemessen und dabei kein merklicher Unterschied gefunden, ebenso konnte bei Wärmestrahlen keine Moiréwirkung, die bekanntlich bei Messungen mit dem Auge sehr störend wirkt, konstatiert werden.

c) Glühkerze.

Da ein ständiges Arbeiten mit dem schwarzen Körper einen zu grossen Stromverbrauch erfordert, und für relative Messungen auch nicht notwendig ist, so wurde eine Hilfsquelle in Form einer sog. „Glühkerze“ konstruiert (s. Fig. 3 „Z“). Diese bestand aus einem innerlich chromierten paraboloidischen metallischen Spiegel, in dessen Brennpunkt sich ein durchsichtiges Quarzröhrchen befand. Dasselbe konnte mikrometrisch verschoben werden. Im Röhrchen befand sich eine Metallspirale von 0,5 cm Durchmesser, 2,5 cm Länge, und von 0,35 mm Drahtdicke, wobei die Windungen dicht aneinander gewickelt waren. Das Quarzröhrchen hatte dementsprechend einen Durchmesser von 1 cm und eine Länge von 6 cm. Die Spirale wurde von einem speziellen kleinen Umformer von 0,5 kW gespeist, wobei für die Heizung ein Strom von 1,5 Ampère und 16 Volt Klemmenspannung, d. h. 24 Watt angewandt wurde. Der Strom war sehr konstant. Mit Hilfe eines Präzisionsampèremeters, der eine Ablesung von 0,01 Ampère gestattete, und eines regulierbaren Präzisionswiderstands konnte der Strom fein reguliert werden. Von Zeit zu Zeit wurde mittels eines Tasters das Voltmeter eingeschaltet. Der Spiegel mit dem entsprechenden Schutzgehäuse konnte ebenfalls auf einer Rollplattform angebracht werden. Die Schwierigkeit der Konstruktion lag in der Auffindung des passenden Materials für die Spirale. Es wurden alle möglichen Metalldrähte, wie: Molybdän, Wolfram, Platin, Platin-Iridium (20%) usw. in dieser Hinsicht geprüft, aber als untauglich gefunden, weil sie entweder zu starke Zerstäubung oder eine Abschwächung der Elastizität ergaben. Am besten hat sich der Chrom-Nickel-Eisen-Draht von Heraeus (Hanau), Marke E, bewährt. Wenn man die Spirale aus diesem Draht

anfangs bei etwa 3 Ampère einige Zeit lang glüht und dann bei 1,5 Ampère zu Messungen verwendet, so ergibt sie weder eine Zerstäubung, noch eine Abschwächung der Elastizität, d. h. eine Veränderung der Form der Spirale. Dementsprechend konnte auch keine Abschwächung der Strahlungsintensität mit der Zeit konstatiert werden. Das Quarzröhrchen war zwar von beiden Seiten verschlossen, aber nicht luftdicht. Die Glühkerze in dieser Form leistete gute Dienste. Man kann sie aber weiter vervollkommen, indem man die Spirale in das Röhrchen einschmilzt; ob im Vakuum oder in irgendeiner Gasatmosphäre, wie z. B. Stickstoff, muss ausprobiert werden. Solche Glühkerzen könnten von den Fabriken geeicht in Verkauf gebracht werden und so als praktische „Strahlungs-Normale“ dienen.

3. Bestimmung des Transformationskoeffizienten und der Apparaturkonstante.

Um den Transformationskoeffizienten der Umwandlung der strahlenden Energie in die molekularkinetische bestimmen zu können, muss man zuerst die Strahlungsverluste, die beim Durchgang der Strahlen durch die Quarzplatte, sei es infolge der Reflexion oder Absorption entstehen, messen. Dies geschah in der Weise, dass man auf dem Gestell für die Drahtnetze, den Rahmen mit dem Drahtnetz entfernte und in die Winkelhalter Quarzplatten einstellte. Man misst dann die Strahlungswirkung von verschiedenen Quellen wie schwarzer Körper, Hefnerkerze, Glühkerze, Bunsenbrenner, ohne und mit einer bzw. mit zwei hintereinander gestellten Quarzplatten von 2 mm Dicke. Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeiten des Tropfens ergibt sich dann die Durchlässigkeit bzw. die Absorption samt Reflexion der Quarzplatte. In der Tabelle IV sind die Resultate der Messungen wiedergegeben, aus denen klar hervorgeht, dass diese Abschwächung sehr gross ist (sie kann bis etwa 30% reichen), und dass sie auch variabel ist. Beides kommt davon, dass Quarz im Gebiete der Wärmestrahlen einige Absorptionsstreifen besitzt, wodurch die Durchlässigkeit bei verschiedener spektralen Zusammensetzung der Strahlung verschieden sein muss. Und da die verschiedenen Quellen oder dieselbe Quelle, wie z. B. der schwarze Körper bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Zusammensetzung der Strahlung besitzen, so muss daraus die durch die Messungen erhaltene verschiedene Durchlässigkeit resultieren.

Die Energie, die vom schwarzen Körper in normaler Richtung auf die Fläche des Empfängers fällt, wird nach der Formel:

$$E_n = \frac{\sigma}{\pi} \frac{F_1 F_2}{r^2} (T^4 - T_0^4)$$

berechnet, wo σ die Stefansche Konstante, $\sigma = 1,38 \cdot 10^{-12}$ gr. cal/sec, F_1 und F_2 die strahlende und die Empfangsfläche bedeuten. Im unseren

Tabelle IV.

Durchlässigkeit der Quarzplatte für Strahlungen verschiedener Quellen.

Strahlungsquelle	D
Hefnerkerze	81,0
„Schwarzer Körper“ 830 ⁰ C	78,6
„ „ „ 930 ⁰ C	80,5
„ „ „ 1010 ⁰ C	84,2
„ „ „ 1150 ⁰ C	85,0
Bunsenflamme	61,6
Glühkerze	76,6

D ist die Durchlässigkeit in %.

Falle ist $F_1 = 1,38 \text{ cm}^2$ und $F_2 = 19,6 \text{ cm}^2$, r ist gleich 50 cm. Die Messungen wurden bei Temperaturen: 1103⁰, 1203⁰, 1283⁰ und 1403⁰ abs. ausgeführt. Da gegenüber diesen Temperaturen der Wert von T_0^4 (der Zimmertemperatur) sehr klein ausfällt, so konnte er vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde wird unsere Formel folgende Gestalt annehmen:

$$E_n = \frac{1,38 \cdot 10^{-12} \cdot 1,38 \cdot 19,6}{3,14 \cdot 50^3} T^4 = 475 \cdot 10^{-15} \cdot T^4 \frac{\text{g. cal}}{\text{sec}}$$

Die nach dieser Formel berechnete Energien müssen noch auf die Abschwächung durch die Quarzplatte laut Tabelle IV korrigiert werden. Es sei

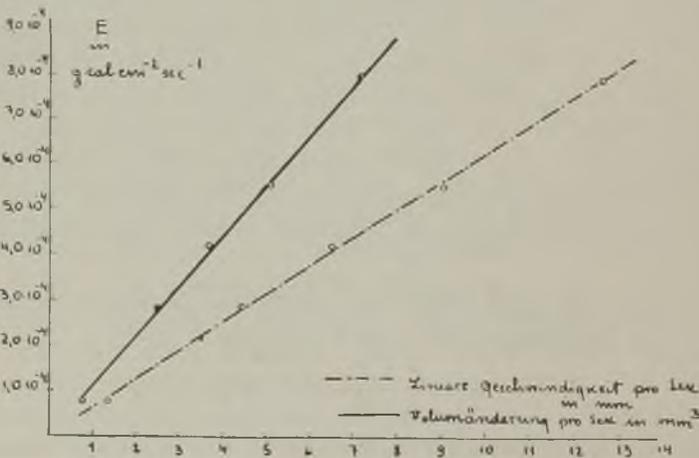


Fig. 5

noch bemerkt, dass die Temperatur des schwarzen Körpers mittels eines Thermoelements und eines Milivoltmeters, das vorher noch geeicht wurde, bestimmt wurde. Ausserdem wurden noch Messungen mit der Hefnerkerze ausgeführt, deren energetischer Wert nach Gerlach¹⁾ gleich $22,6 \cdot 10^{-6}$ gr. cal/cm² sec bei 1 m Entfernung genommen wurde. Die auf die Empfangsplatte auffallende Energie wurde auf 1 cm² berechnet. Die Resultate der Messungen (Mittelwerte aus 4 einzelnen Messungen) sind in der Tabelle V und in dem Diagramm Fig. 5 wiedergegeben.

Tabelle V.

Strahlungsquelle	E in g. cal cm ² . sec	Lineare Ge- schwindig- keit des Tropfens in mm/sec	Volum- änderung mm ³ /sec
Hefnerkerze aus 50 cm Entfern. .	$0,74 \cdot 10^{-4}$	1,40	0,78
„Schwarzer Körper“ 1103 ⁰ abs. . .	$2,82 \cdot 10^{-4}$	4,38	2,45
„ „ 1203 ⁰ abs. . .	$4,10 \cdot 10^{-4}$	6,52	3,65
„ „ 1283 ⁰ abs. . .	$5,56 \cdot 10^{-4}$	9,04	5,06
„ „ 1403 ⁰ abs. . .	$7,96 \cdot 10^{-4}$	12,66	7,09

Die Geschwindigkeit des Tropfens wurde einmal nach der linearen Änderung, das andere Mal nach der Volumänderung bestimmt. Bei diesen Messungen wurde die Kapillare mit dem Durchmesser 0,84 mm verwendet. Die Apparaturkonstante lässt sich daraus gleich: $C'_a = 0,628 \cdot 10^{-4}$ (nach der linearen) und $C_a = 1,12 \cdot 10^{-4}$ gr. cal/cm² sec (nach der Volumänderung) berechnen. Ist einmal der Apparat auf diese Weise geeicht, so kann man die Strahlung beliebiger Quelle im absoluten Masse bestimmen. Die lineare Apparaturkonstante wird sich mit dem Durchmesser der Kapillare ändern, die Volumkonstante dagegen nicht.

Die Energie eines Grammol's des Gases ist bekanntlich gleich:

$$E = p v = RT,$$

wo $v = 22400$ cm³ = $22,4 \cdot 10^6$ mm³, $R = 1,98$ g. cal. ist. Daraus folgt, dass die Energie eines Kubikmillimeters des Gases bei der Zimmertemperatur von 295⁰ abs. gleich

$$E = \frac{1,98 \cdot 295}{22,4 \cdot 10^6} = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ g. cal}$$

ist.

1) Gerlach: Phys. ZS., 14, 577, 1913.

Bei der letzten Messungsreihe mit dem schwarzen Körper für die Temperatur 1403^0 abs. hat sich die Volumänderung pro 1 Sek. gleich $7,09 \text{ mm}^3$ ergeben. Die entsprechende Energie würde dann gleich $1,53 \cdot 10^{-4} \text{ g. cal/cm}^2 \text{ sec}$ sein; die auffallende Strahlungsenergie auf die ganze Empfangsfläche wurde gleich $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ g. cal/cm}^2 \text{ sec}$ gefunden. Daraus berechnet sich der Transformationskoeffizient der Umwandlung der strahlenden Energie in die molekularkinetische bei der angewandten Platinscheibe in unserem Apparate zu:

$$\eta = \frac{1,53 \cdot 10^{-4}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = \text{ca. } 0,01,$$

d. h. etwa 1%.

Wenn man berücksichtigt, dass noch vor kurzem der Transformationskoeffizient der Photozellen gleich $0,1 - 0,01\%$ gefunden wurde, so ist unser Befund bei der ersten Messung als sehr günstig zu betrachten.

4. Bestimmung der Strahlung bei Bunsenbrennern von verschiedenen Typen.

Die Bestimmung der Strahlung bei brennenden Gasen ist von grosser technischer Bedeutung (s. die Literatur¹⁾). Es handelt sich dabei um Reaktionsstrahlung, also um Chemilumineszenz im langwelligen Gebiete des Spektrums. Durch die bei der Reaktion frei gewordene Energie, werden einerseits die Moleküle der sich bildenden Produkte und andererseits die noch nicht vollständig verwandelten Reaktionskomponenten in stärkere Schwingungen aller Art gebracht; aus diesem Grunde können sie einen Teil der von ihnen aufgenommenen Energie in Form von Strahlung aussenden. Da man diese Strahlung messen kann, so konnte man auch die Energie dieser Strahlung in Beziehung zu der gesamten, während der Reaktion freigegebenen Energie, d. h. zu der Reaktionswärme bringen, mit anderen Worten den Transformationskoeffizienten bei der Umwandlung der chemischen Reaktionsenergie in die Strahlungsenergie bestimmen. Es wurden Messungen mit Meker-, Teclu-, Bunsenbrenner zweier Typen und Gebläse ausgeführt. Die Mitte der Flamme befand sich mit der Mitte der Empfangsfläche auf einer horizontalen Linie. Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle VI wiedergegeben. Die Menge des pro Zeiteinheit durchströmenden Gases wurde mit der Gasuhr gemessen. Der kalorische Verbrennungswert (unterer nichtreduzierter Heizwert) wurde gleich $3,792 \text{ g. cal/cm}^3$ genommen; derselbe wurde in dem technologischen Institute von Prof. Hanaman von Herrn Ing. Žerdik für unser Gas bestimmt.

¹⁾ A. Schack, ZS. techn. Physik, 5, 267, 1924; 6, 530, 1925; 7, 556, 1926; E. Schmidt, Fortschr. auf d. Geb. d. Ingenieurwes. 3, 57, 1932.

Tabelle VI.

Brenner	Die Menge des Gases in cm^3 , welcher in 1 sec verbrennt	Entfernung der Flamme von der Empfangsplatte in cm	Flamme	Strahlungsenergie der Flamme in der gegebenen Entfernung in $\text{g.cal cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$
Bunsen a	42	50	nichtleucht.	$4,5 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$5,3 \cdot 10^{-4}$
		100	nichtleucht.	$0,6 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Bunsen b	61	50	nichtleucht.	$6,6 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$6,9 \cdot 10^{-4}$
		100	nichtleucht.	$1,1 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Teclu	125	50	nichtleucht.	$13,9 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$15,0 \cdot 10^{-4}$
		100	nichtleucht.	$2,6 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Meker	61	50	nichtleucht.	$6,0 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$6,9 \cdot 10^{-4}$
		100	nichtleucht.	$1,1 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Gebläse	200	50	nichtleucht.	$4,2 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$18,2 \cdot 10^{-4}$
		100	nichtleucht.	$1,3 \cdot 10^{-4}$
			leucht.	$7,3 \cdot 10^{-4}$

Bei der Berechnung des Transformationskoeffizienten wurde folgenderweise verfahren. Die Messungen ergaben die Strahlung, die von einem Brenner in bestimmter Entfernung auf ein cm^2 fällt. Nehmen wir die Entfernung $r = 100 \text{ cm}$. Wenn wir die Grösse der Strahlung, die auf ein cm^2 pro Sek. in Entfernung von 100 cm von unserem Brenner fällt und die wir messend erhalten haben, mit $4\pi r^2$ multiplizieren, so erhalten wir den gewünschten Wert; wenn wir weiter diesen Wert durch die pro Sek. freiwerdende Reaktionswärme dividieren, so bekommen wir den Transformationskoeffizienten. Die Resultate dieser Berechnungen sind in der Tabelle VII wiedergegeben. Interessant war es, eine ähnliche Berechnung für die Hefnerkerze auszuführen. Isoamylazetat besitzt die Reaktionswärme 7327 g.cal . In einer Sekunde wird $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ Isoamyl-

azetat in der Hefnerkerze verbraucht, was 18,3 g. cal entspricht. Die Strahlungsenergie der Hefnerkerze in Entfernung von 50 cm auf 1 cm² in einer Sekunde ist gleich $0,9 \cdot 10^{-4}$ g. cal. Daraus folgt, dass die Gesamtstrahlung, konzentriert in einem Punkt, gleich $4r^2 \pi 0,9 \cdot 10^{-3} = 2,8$ g. cal ist. Gegenüber der Reaktionswärme macht das 15,3% aus. Wie zu ersehen ist, besitzt die Hefnerkerze einen grösseren Transformationskoeffizienten als der Bunsenbrenner. Es ist klar, dass die Berechnungsweise aller dieser Koeffizienten infolge der verschiedenen Formen der Flamme keine präzise ist, aber für die erste Orientierung ist sie genügend.

Tabelle VII.

Brenner	Die Menge des Gases in cm ³ , der in 1 sec verbrennt	Der Heizwert des verbrannten Gases in g. cal	Strahlung der Flamme aus 100 cm Entfernung in g. cal cm ⁻² sec ⁻¹	Die Gesamtstrahlung der Flamme in g. cal sec ⁻¹	Strahlungsnutzkoeffizient nicht leucht.
Bunsen (a)	42	159	$0,6 \cdot 10^{-4}$	7,5	4,7%
Bunsen (b)	61	231	$1,1 \cdot 10^{-4}$	13,8	6,0%
Teclu . . .	125	474	$2,6 \cdot 10^{-4}$	32,7	6,9%
Meker . . .	61	231	$1,1 \cdot 10^{-4}$	13,8	6,0%
Gebläse . .	200	758	$1,3 \cdot 10^{-4}$	16,3	2,2%

Da aus diesen Versuchen klar hervorgeht, dass die Wärme- und Ultrarotstrahlung ziemlich intensiv bei den Bunsenbrennern auftritt, so lag es nahe, dieselbe mit den ultrarotempfindlichen Platten zu photographieren und mit Aufnahmen, die mit den einfachen Platten gemacht worden sind, zu vergleichen. Solche Aufnahmen wurden von mir ausgeführt und haben charakteristische Unterschiede ergeben¹⁾.

5. Strahlungsfähigkeit verschiedener erhitzter Flächen.

Es war von Interesse, die Strahlungsfähigkeit verschiedener, rein metallischer, gefärbter und erhitzter Flächen zu bestimmen, um sich zu vergewissern, dass diese Methode auch für die Erforschung rein technischer Fragen brauchbar ist. Zu diesem Zwecke wurden flache elektrische

¹⁾ M. Plotnikow, Photogr. Korresp. 69, 49, 1933.

Heizkörper aus einer Masse, die hohe Temperaturen gut aushält, in unserem Institute verfertigt. Dieser Heizkörper hatte die Dimensionen: 12 × 12 cm Vorderfläche, 1 cm Dicke, und befand sich, vorn mit einer Glimmerplatte bedeckt, in einem Metallrahmen. Der Heizkörper war direkt an das Leitungsnetz von 110 Volt Wechselstrom angeschlossen und wurde samt einem speziell konstruierten Gestell mit Schirmplatte und Abblende-
 vorrichtung auf einer Rollplattform montiert. Dicht an die Glimmerplatte wurden dann verschiedene Metallscheiben mit verschiedenen Anstrichen eingeschoben und auf ihre Strahlungsfähigkeit geprüft. An der Oberfläche dieser Platten herrschte eine Temp. von ca. 150° C. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle VIII wiedergegeben; die Messungen sind rein relativ. Manche Befunde sind hier nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse.

Tabelle VIII.

Überzug	Unterlage	Relativer Wert
Russ	Eisenblech	100
Weisser Lack	„	100
Gelber Lack	„	100
Grüner Lack	„	100
Alumin. Lack	„	53
Minium	„	87
Kaolin	„	100
Gips	„	85
Kalk	„	100
Zement	„	100
Polierte Metall-Flächen	Silber	12
„	Messing	16
„	Aluminium	19
„	Chromierte Platte	20
„	Nickel	25
„	Blei	33

6. Strahlungsaufnahmefähigkeit verschiedener Materialien.

Wie gesagt, wurde bei unseren Messungen die platinirte Platinscheibe vom 0,1 mm Dicke als Strahlungsempfänger verwendet. Nachdem die Methode sich als gut bewährt hatte, war der selbstverständliche Wunsch entstanden, dieselbe nach allen Richtungen hin zu verbessern und in erster Linie ihre Empfindlichkeit zu vergrößern. Hier kommen

zwei Wege in erster Linie in Betracht. Erstens muss man die Dicke der Platinscheibe möglichst klein nehmen, um die Abnahme der Wärme durch den Träger der Absorptionschicht auf ein Minimum zu reduzieren. Heutzutage kann man Metallfolien bis zu $2\text{ m}\mu$ Dicke herstellen ¹⁾, somit ist die technische Möglichkeit, auf diese Weise eine Verbesserung zu erreichen, gegeben. Es wird auch geplant, in dieser Richtung die Arbeit fortzusetzen. Der zweite Weg ist: andere Materialien als Empfangskörper zu prüfen, um zu sehen, ob sich vielleicht nicht andere Körper besser als Platin-Platinschwarz Kombination erweisen werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe rein orientierender Versuche mit dem Thermophotometer Modell I ausgeführt, weil diese Konstruktion die Auswechslung verschiedener Empfangsscheiben viel leichter gestattete. In den Tabellen IX u. X sind die Resultate der Messungen angegeben.

Tabelle IX.

Strahlungsquelle — Glühkerze.

Unterlage	D	G	S	W. K.	Relative Werte für	
					berusste	nicht-berusste
					Platten	
Messing	0,25	4,0	0,092	0,37	38,5	8,5
„	1,05	17,0	0,092	1,56	16,3	—
Kupfer	0,50	8,3	0,093	0,77	29,0	—
Aluminium	0,53	2,6	0,214	0,56	28,5	8
Blei	1,00	22,3	0,031	0,64	29,5	17,1
Platin	0,10	4,1	0,032	0,13	100	28,5
Eisen	0,51	7,2	0,110	0,77	28,0	17,1
Glimmer	0,25	1,5	0,208	0,31	50,7	15,5
Gepresste Kohle	0,50	1,4	0,16	0,23	58,0	49,2
Karton	1,2	2,2	—	—	33,9	19,9
Papier I	0,05	0,063	—	—	277,1	82,6
Papier II	0,045	0,068	—	—	318,7	95,0
Schwarze Seide	—	—	—	—	303,5	220,1
Watte	—	—	—	—	434,5	46,6

D — Dicke der Empfangsplatte in mm;

G — Gewicht der Empfangsplatte in g;

S — Spezifische Wärme des Materials der Platte;

W. K. — Wärmekapazität (Wärmeaufnahme) der Platte;

1) Schultze, Phys. ZS. 34, 25, 1933.

Tabelle X.

Strahlungsquelle: Osram-Vita-Lux-Lampe. Unterlage: Papier II.
M — Filter von konz. Mohr-Salz-Lösung, die nur das sichtbare Licht von 800 bis 400 m μ durchlässt, *K* — Filter von Kupfersulfat-Lösung.

Überzug	Ohne Filter	<i>M</i>	<i>K</i>
Russ	100	5,5	1,8
Ferrirhodanid . .	30,3	5,3	1,2
Tinte	58,2	5,5	1,6
Berliner Blau . .	44,6	3,3	0,6
Merkurijodid . .	16,8	1,9	1,7
Nigrosin	47,4	*	1,8

* Messung ausgefallen.

Die Messungen ergaben das interessante Resultat, dass Papier, Watte und Seide einen stärkeren Effekt geben, als Platin. Somit ist ein neuer Weg zur Verstärkung der Empfindlichkeit gegeben, der ebenfalls einer systematischen und gründlichen Untersuchung unterworfen sein wird. Auch das Verhalten verschiedener anderer Substanzen, wie der Seide, mancher Salze und Farbstoffe unter verschiedenen Filtern zeigt manche interessante Eigentümlichkeiten, die einer speziellen Untersuchung wert sind.

7. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die hier beschriebene Methode der Messung der strahlenden Energie mit Hilfe des Thermophotometers, die auf der Transformation der strahlenden Energie in die molekularkinetische eines Gases unter Vermittlung einer Absorptionsschicht beruht, hat sich in jeder Hinsicht als äusserst einfach, handlich und praktisch und aus diesem Grunde einer weiteren Vervollkommnung wert erwiesen.

Wie bei allen anderen Wechselwirkungen der strahlenden Energie mit der Materie, wie z. B. bei photoelektrischen, photochemischen und Fluoreszenzerscheinungen, so muss auch bei unserem photomolekularkinetischen Effekte, damit er stattfinden kann, eine Absorption der Strahlung durch die Materie vorangehen. Je vollständiger die Absorption ist, je leichter die Übertragung der absorbierten Energie an die umgebenden Gasmoleküle stattfindet, umso stärker muss der Effekt sein. Eine ideale absorbierende Schicht wäre ein schwarzes Gas; da wir ein solches nicht besitzen, so müssen wir amorphe schwarze Körper in feiner Verteilung nehmen; da wir auch diese in einem Gasraum nicht dauernd suspendieren können, so müssen wir diese auf einer Unterlage anbringen. Das alles wirkt natür-

lich auf den Effekt schädlich und unsere Aufgabe ist es, technisch dem idealen Fall möglichst nahe zu kommen. Unsere Versuche haben hier zwei Wege eröffnet. Erstens muss die Metallunterlage, die die Absorptionsschicht trägt, möglichst dünn und leicht gemacht werden. Die heutige Experimentiertechnik gestattet Metallfolien bis $2\text{ m}\mu$ Dicke herzustellen. Die bei Unterlagen von verschiedener Dicke ausgeführten Messergebnisse könnten uns vielleicht durch Extrapolation den idealen Grenzwert des Transformationskoeffizienten für die reine Absorptionsschicht, die wir uns als freischwebend vorstellen können, ergeben. Was die Absorptionsschicht betrifft, so hat sich der feine Russ als besonders gut erwiesen. Das wäre der eine Weg. Der zweite Weg eröffnet sich durch den Befund, dass wenn als Unterlage Papier, Seide und besonders Watte, mit Russ bedeckt, dienen, man einen viel stärkeren Effekt, als mit Platin, bekommt. Beide Wege müssen einer systematischen gründlichen Untersuchung unterworfen werden, was auch geplant ist.

Die weitere Steigerung der Empfindlichkeit des Apparates, d. h. der Stärke des Effektes, könnte man noch dadurch erreichen, dass man statt Quarzplatten als Verschluss, die die Wärmestrahlen beträchtlich absorbieren, ein anderes Material wählt, das geringere Verluste ergibt; dann könnte man noch statt planparalleler Platten Linsen anwenden, die die auffallende Strahlung auf eine kleinere Fläche konzentrieren sollten, wobei weniger Material für die Empfangsplatte erforderlich wäre. In bestimmten speziellen Fällen könnte man auch umgekehrt verfahren, indem man die Empfindlichkeit durch grosse Empfangsflächen steigert. Man kann sie in Form eines geschlossenen Zylinders darstellen, in dessen Mitte sich der strahlende Körper, z. B. ein Lebewesen, befindet. Die Absorptionsschicht muss sich selbstverständlich in einem doppelwandigen Reservoir befinden, der die Strahlung durchlässt, aber die Konvektionswärme zurückhält; dazu muss eines von diesen doppelwandigen Gefässen evakuiert sein. So eine Apparatur stellt eigentlich einen sehr empfindlichen Strahlungskalorimeter dar.

Weiter haben die Versuche gezeigt, dass man mit einem Reservoir auskommen kann; ebenso sind auch die Standardlichtquellen überflüssig, weil die Kapillare in der Fabrik geeicht werden können. Auch die optischen Bänke sind überflüssig und das Gestell für die Drahtnetze und für die Lichtfilter kann man an dem Reservoir selbst anbringen. Das alles vereinfacht die Konstruktion derart, dass sie leicht transportabel und deshalb auch recht billig, d. h. einem grossen interessierten Kreis verschiedener Anstalten der Medizin, Technik, Meteorologie und Strahlungsforschung jeder Art zugänglich gemacht werden kann.

Selbstverständlich muss noch der Einfluss verschiedener Gase im Reservoir und seines Volumens, der Feinheit des Russkornes und seiner

Strahlungsreflexion, sowie seiner Adsorptionskraft von Gasen und seiner Schichtdicke auf die Stärke des Effektes geprüft werden. Ebenso müssen auch die Abhängigkeit des Transformationskoeffizienten von der Wellenlänge und die spektralen Grenzen des Effektes bestimmt werden. Bei der definitiven Bestimmung des Transformationskoeffizienten, d. h. der Grenzgröße dieses Effektes nach der Formel:

$$A = F(h\nu) = \Sigma \frac{mv^2}{2} + Q + R$$

bei möglichst kleinem Q -Wert, müssen auch noch die Korrekturen für den Strahlungsverlust durch die Absorption durch den Wasserdampf der Luft berücksichtigt werden.

Schon die ersten Probeversuche der praktischen Anwendung dieser Methode bei der Reaktionsstrahlung der verbrennenden Gase und Bestimmung des Transformationskoeffizienten bei der Umwandlung der chemischen Reaktionsenergie in die strahlende, eröffnen uns ein breites Arbeitsfeld für weitere Untersuchungen in dieser Richtung bei anderen Reaktionen, auch in flüssigen Systemen. Die Versuche mit der Aufnahmefähigkeit der Strahlung verschiedener Substanzen und umgekehrt die Ausstrahlungsfähigkeit verschiedener Metallflächen können ebenfalls als Antrieb zu weiteren Versuchen in dieser Richtung dienen, die nicht nur praktisches, sondern auch theoretisches Interesse haben können.

Je weiter man in der Steigerung der Empfindlichkeit der Methode gehen wird, ein um so breiteres Arbeitsfeld in verschiedensten Richtungen wird sich eröffnen.

Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wird eine Beschreibung der Methode der Messung der strahlenden Energie mit dem Thermophotometer gegeben, die gezeigt hat, dass diese Methode sehr einfach und handlich ist.

2. Es wurde mit diesem Apparate der Transformationskoeffizient der Umwandlung der strahlenden Energie in die molekularkinetische eines Gases gemessen und gleich 1% gefunden. Die Eichung des Apparates geschah mit Hilfe des schwarzen Körpers von L u m m e r - K u r l b a u m und der Hefnerkerze.

3. Es wurden Bestimmungen des Transformationskoeffizienten bei der Umwandlung der Reaktionswärme der im Bunsenbrenner verbrennenden Gase in Strahlung vorgenommen, wobei sich der Wert von 6% ergeben hat. Für die Hefnerkerze wurde dieser Wert gleich 15% berechnet.

4. Es wurde die Ausstrahlungsfähigkeit verschiedener Metallplatten, rein und bestrichen, in relativen Werten gemessen. Ebenso wurde die

Aufnahmefähigkeit der Strahlung durch verschiedene Substanzen bestimmt.

5. Es wurden verschiedene Möglichkeiten weiterer Vervollkommnung dieser Methode besprochen.

Diese Untersuchung ist im Zeitintervalle von Dezember 1930 bis März 1933 in dem physikalisch-chemischen Institute der technischen Fakultät der Universität Zagreb ausgeführt worden. Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. I. Plotnikow möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für das wohlwollende Entgegenkommen während derselben meinen tiefsten Dank, nicht nur als Schüler, sondern auch als Sohn, aussprechen.

*Mitteilung aus dem phys.-chem. Institute der technischen Fakultät
der Universität Zagreb.*

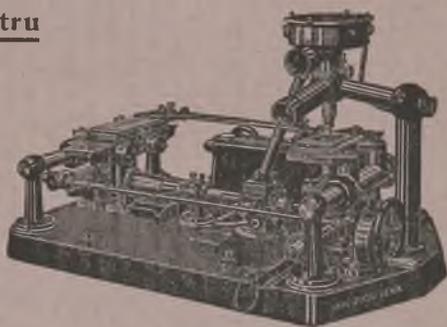
Eingegangen am 24. Oktober 1933.



FOTOMETR FOTOELEKTRYCZNY ZEISS'a

Istotne zalety tego fotometru

- Możliwość użycia przy świetle dziennym
- Powiększenie zmienne w sposób ciągły od 1:1 do 1:500
- Niezwykła czułość
- Elektrometr z ciemnym i jasnym polem widzenia
- Zapis na papierze światłoczułym albo na kliszach
- Prędkość fotometrowania 4 cm min.



Prospekty i bliższe informacje wysyła



CARL ZEISS / JENA

oraz Jeneralna Reprezentacja

Dom Techniczno-Handlowy J. SEGALOWICZ Warszawa, Montuszkł 2, tel. 657-54, 657-55

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

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

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

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

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

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