# P. 4/32 ACTA PHYSICA POLONICA

F. Man

Dawniej

...SPRAWOZDANIA I PRACE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO"

Continuation des "COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE"

> TOM I – ZESZYT 1 i 2 VOLUME I — No 1 et 2



#### WARSZAWA 1932

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ ORAZ KASY IM. MIANOWSKIEGO



### 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. Wladysław Kapuściński, Asystent 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:

Czesław Białobrzeski, Profesor Uniwersytetu Warszawskiego, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego

- Dr. Wacław Dziewulski, Profesor Uniwersytetu Stefana Batorego, Przewodniczący Oddziału Wileńskiego
- Dr. Mieczysław Jeżewski, Profesor Akademji Górniczej, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego
- Dr. Zygmunt Klemensiewicz, Profesor Uniwersytetu Jana Kazimierza, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego
- Dr. Tadeusz Pęczalski, Profesor Uniwersytetu Poznańskiego, Przewodniczący Oddziału Poznańskiego

#### 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 Dośw. Uniwersytetu, ul. Hoża 69 Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université, 69, rue Hoża.

## ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

,,SPRAWOZDANIA I PRACE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO''

Continuation des

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

## TOM I – ZESZYT 1 i 2

VOLUME I - No 1 et 2



#### WARSZAWA 1932

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ ORAZ KASY IM. MIANOWSKIEGO

## VOLY DILASICY BOFOVILLY



Drukiem Zakładów Graficznych "Biblioteka Polska" w Bydgoszczy

#### OD REDAKCJI.

Począwszy od r. 1932, czasopismo Polskiego Towarzystwa Fizycznego, wychodzące dotychczas pod tytułem "Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego" (tomy I–V w latach 1920–1931), ukazywać się będzie pod nowym nagłówkiem, jako

#### Acta Physica Polonica.

Zeszyt niniejszy jest pierwszym z nowego cyklu naszego wydawnictwa; tom składać się będzie, jako dotychczas, z czterech zeszytów.

#### COMMUNIQUÉ DE LA RÉDACTION.

A partir de l'année 1932 le journal de la Société Polonaise de Physique paraissant jusqu'à présent sous le titre de "Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique" (volumes I V, 1920 1931) sera intitulé à l'avenir

#### Acta Physica Polonica.

Le présent numéro est le premier de cette nouvelle série de notre journal; quatre numéros feront, comme auparavant, un volume.

#### 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 12 stronic druku (łącznie ze streszczeniem w języku obcym). Artykuły, znacznie przekraczające tę normę, będą mogły być umieszczane w "Acta" jedynie na mocy uchwały Zarządu Głównego.

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

## SPIS RZECZY

TABLE DES MATIÈRES

Strona

]	Page
W. H. Keesom. Sur les états d'agrégation de l'hélium. — O stanach skupienia	
Józef Kawa. Ciepło katodowe łuku rtęciowego. — Über die an der Kathode einer	I
Quecksilberbogenlampe entwickelte Wärmemenge	23
tycznego w próżni. – Les expressions du nombre et de la masse des	
S. E. Szczeniowski i L. Infeld. O wpływie chmury elektronowej na strukturę fali de Broglieja – The influence of space charge on the structure of	31
de Broglie waves	37
Józef Mazur. O zależności stałej dielektrycznej dwusiarczku węgla od tempe- ratury. — Variation avec la température de la constante diélectrique du	
sulfure de carbone	47
ratury. — Sur la variation avec la température de la densité du sulfure	
Mieczysław Woltke i Józef Mazur. O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego	53
dwusiarczku węgla. — Sui deux états différents du sulfure de carbone liquide	63
Mieczysław Woltke i Józet Mazur. O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego nitrobenzolu — Sur deux états différents de la nitrobenzine lignide	7 ĭ
H. Jeżewski (†). Zjawiska dyfrakcyjne w emulsjach fotograficznych. – Les	/ *
phenomenes de diffraction dans les emulsions photographiques	79
risation des raies de Raman, $I = CS_2$ ,, $I$	87
nanzserien des Wismutdampfes	93
Barbara Schmidtówna. O budowie krystalicznej drzewa Uber die Kristall- struktur des Holzes	103
W. Kapuściński. O czasie zaniku fluorescencji pary kadmu Über die Nach-	
Stanisław Rafałowski. O subtelnej budowie prążków widmowych rozproszo-	111
lumière diffusée par les liquides	117
5. Mrozowski. O nadsubtelnej budowie pasm wodorku rtęci. — Sur la struc- ture hyperfine des baudes d'hydrure de mercure	123

	Page
Arkadjusz Piekara. O stałej dielektrycznej układów rozdrobnionych. — Über die	
Dielektrizitätskonstante disperser Systeme	135
Arkadjusz Piekara. Stała dielektryczna emulsyj wodnych i alkoholowych	
Die Dielektrizitätskonstante der Wasser- und Alkohol-Emulsionen	155
W. S. Urbański. O stosowalności wzoru Clausiusa-Mosottiego do	
zawiesin. — Über die Anwendbarkeit des Clausius-Mosottisch en	
Gesetzes für die Emulsionen	165
Cezary Pawłowski. Badania nad własnościami promieniowań H Recherches	
sur les propriétés des rayonnements H	177
I. Blaton. O dyspersji światła w otoczeniu linii kwadrupolowych Über die	
Dispersion des Lichtes in der Umgehung von Quadrupollinien	<b>20</b> 9
Stefan de Walden. O triboluminescencij w parze rteci Zur Kenntnis der Tri-	
bolumineszenz im Quecksilberdampf	223
H. Hersztinkiel. O emisji elektronowej metali pod wpływem twardych pro-	
mieni y. — On the number of electrons ejected under the influence of hard y	
TAVS	237
I. Niewiedzka, O wydajności odskoku $\beta$ — Sur le rendement du recul $\beta$	249
M Zym Ładunek atomów odskoku radu $D$ — On the charge of recoil atoms	1.
of Ra D	259
M Wolthe i S Ziemecki. Sur les propriétés optiques du nitrobenzène liquide	
an voisinage de son point de transformation. — O własuościach optycznych	
nitrobenzolu w okolicy jego punktu przemiany	271
A Melamid Bemerkungen zur Quasiergodenhypothese. — Uwagi o hipotezie	ŕ
aussiergodycznej	281
A Dichara Uwagi do pracy W S Ur bańskiego: "O stosowalności	
m. Tickulu. Owagi do placy n. c. of same rayies n Bemerkungen	
wzoru crausrusa nosorerogo do zamona i Domericago	
Clanaina Macattischen Gesetzes für die Empleionen"	285
Clausius - Mosor Creation deserves fur die Emasterien	0

W. H. Keesom.

### Sur les états d'agrégation de l'hélium.

Conférence faite à Varsovie le 7 mai 1931.

#### O stanach skupienia helu. Odczyt, wygłoszony w Warszawie dn. 7 maja r. 1931.

#### Streszczenie.

Hel w stanie równowagi chemicznej stałej ma cząsteczkę najprostszą, jaką znamy; odznacza się nadzwyczajną małością sił międzyatomowych, a, co za tem idzie, w stanie gazowym najbardziej zbliża się do "gazu idealnego"; jego temperatura krytyczna i temperatura wrzenia są nadzwyczaj niskie, co pozwala nam zbliżyć się przy jego pomocy do zera bezwzględnego. A jednak i w helu działają siły międzyatomowe, co pozwala go skraplać i zestalać; wykazuje on ponadto pewne osobliwości nieoczekiwane.

Po skropleniu tlenu, azotu i powietrza przez Wróblewskiego i Olszewskiego wr. 1883, wodoru przez Dewara wr. 1898, Kamerlingh Onnesowi udało się skroplić hel wr. 1908.

Hel zgęszczony ulega oziębieniu naprzód przez parę wodoru, potem przez ciekły wodór, wrzący pod zmniejszonem ciśnieniem tak, że jego temperatura spada do  $-258^{\circ}C$ . Po przejściu przez wężownicę przy zastosowaniu systemu regeneracyjnego ulega rozprężeniu i oziębia się dalej, aż część jego ulega skropleniu. Dolną część przyrządu ulepszono tak, że hel może być przelany do kryostatu, dostępnego zzewnątrz, co pozwala na dokonywanie doświadczeń z ciekłym helem; przelania dokonywa się obecnie zapomocą dwudzielnego syfonu i napełnia się równocześnie dwa kryostaty, dla celów badań nad ciepłem właściwem i nad budową krystaliczną zapomocą promieni R o e n t g e n a. Hel wre przy 4,2<sup>0</sup> K e l v i n a; przez ssanie pary można temperaturę jeszcze bardziej obniżyć. W ten właśnie sposób K a m e r l i n g h O n n e s otrzymał najniższą temperaturę, jaką wogóle do dziś otrzymano, mianowicie  $0.82^{0} K^{1}$  Hel był wówczas ciekłym pod ciśnieniem swej pary nasyconej, bardzo niskiem w tych temperaturach.

W 1926 r. autor spróbował zestalić hel w tej niezmiernie niskiej temperaturze, poddając go silnemu ciśnieniu<sup>2</sup>).

Dwie rurki metalowe, połączone trzecią większą, zanurza się w kryostacie z ciekłym helem. W rurkach zgęszcza się hel zapomocą niewielkiej pompy hydraulicznej, napełnionej gliceryną, za pośrednictwem rtęci, wypełniającej częściowo dwa walce stalowe; jeden z nich można połączyć ze zbiornikiem helu gazowego. Hel ulegał skraplaniu mniej więcej do poziomu cieczy w kryostacie.

Ażeby się przekonać, czy hel się nie zestala, łączono rurki z ramionami manometru różnicowego, utworzonego z rury stalowej, która wchodziła do komory stalowej, częściowo napełnionej rtęcią. Jeżeli w układzie rurek u dołu utworzył się kawałek stałego helu i przez otworzenie korka wypuści się nieco gazowego helu, to po przerwaniu łączności między obu rurkami (przez zamknięcie odpowiedniego kurka) wytwarza się w nich różnica ciśnień i rtęć podnosi się w rurze stalowej manometru. O tem przekonywano się w sposób następujący. W rurze jej był napięty cienki drut platynowy, stanowiący jedną z gałęzi mostku W h e a tstone'a. Wychylenie galwanometru wskazywało, że rtęć się podnosi.

Ponadto stosowano mieszadło magnetyczne, pomysłu p. Kuenena, które również wskazywało, czy nastąpiło zestalenie helu.

Doświadczenia dały wyniki następujące.

Przy temperaturze wrzenia helu pod ciśnieniem atmosferycznem hel zestala się pod ciśnieniem około 140 atmosfer. Przy temperaturze  $1,3^0 K$  wystarcza ciśnienie 25 atmosfer.

Krzywa topliwości wykazuje znamienną osobliwość: przy najniższych temperaturach pochyla się ona ku osi temperatur, stając się do niej coraz bardziej równoległą (na drugiej osi odkładane są ciśnienia). Wydaje się, że nie dąży ona do spotkania z krzywą prężności pary. Wynika stąd, że niepodobna zestalić helu przez samo tylko obniżenie temperatury.

Hel zestalał się, tworząc masę jednorodną, przezroczystą; nie dostrzeżono żadnej powierzchni, odgraniczającej ciecz od ciała stałego. Nie zauważono też żadnej różnicy w spółczynniku załamania, ani zmiany objętości.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W dniu 18 lutego 1932 autor uzyskał temperaturę  $0.71^0$  K. (Wzmianka dodana podczas druku).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Autor stwierdza, że już w roku 1924 prof. M. W olfke proponował prof. Kamerlingh Onnescwi w Laboratorjum Lejdejskiem zestalenie ciekłego helu tą samą metodą.

Wyniki te zostały potwierdzone przez prof. S i m o n a w Berlinie, który przedłużył krzywą zestalania helu do  $42^{\circ} K$  i ciśnienia około 5500 atmosfer. A więc hel stały może istnieć przy temperaturze 8 razy wyższej, niż najwyższa temperatura, przy której może istnieć jako ciecz.

Inne ciekawe zjawisko odkryte zostało w r. 1927 w pracowni kryogenicznej Lejdejskiej przez prof. M. Wolfkego, który prowadził tam badania nad stałą dielektryczną ciekłego helu.

Prof. Wolfke spostrzegł, że, gdy temperatura spada, stała dielektryczna wykazuje nagły skok, a conajmniej nader szybką zmianę, co ma miejsce właśnie w tym punkcie, w którym Kamerlingh Onnes znalazł największość gęstości helu.

Nasuwała się tu sama przez się myśl, że przy tej temperaturze ciekły hel przeistacza się w inną postać również ciekłą.

Jeżeli helem ciekłym I nazwiemy ten, który jest w równowadze stałej przy temperaturach wyższych, a helem ciekłym II ten, który jest w równowadze stałej przy temperaturach niższych, to stała dielektryczna helu ciekłego I w punkcie przemiany jest wyższa niż taż wielkość dla helu II.

W r. 1928 pomiary, powtórzone przez prelegenta i prof. W olfk e g o, wykazały, że owa nagła zmiana występuje w temperaturze 2,29° K. Późniejsze pomiary, wykonane w Instytucie lejdejskim, wykazały, że ciśnieniu 38,65 mm rtęci, pod którem znajdował się ciekły hel, i z którego wyprowadzono powyższą temperaturę, odpowiada temperatura 2,19° K.

Krzywa, która wyobraża zmiany gęstości ciekłego helu, wykazuje uderzające podobieństwo do krzywej zmian stałej dielektrycznej, zwłaszcza w okolicy temperatury rzekomej największości gęstości. Pomiary przemawiają raczej za nagłym skokiem niż za największością. Różnica gęstości wynosi 1 na 1000, gęstość helu I jest większa niż helu II.

Prelegent pomija pewne osobliwości ciepła właściwego, ciepła parowania, napięcia powierzchni helu ciekłego przy tej właśnie temperaturze. Okazało się, że w helu ciekłym dzieje się wówczas coś osobliwego.

W końcu r. 1927 autor wraz z pp. W e b e r e m i N o r g a a r d e m zanurzyli w ciekłym helu termometr helowy, w którym ciśnienie mierzono manometrem o drucie rozgrzanym. Gdy ogrzewać hel ciekły, poczynając od temperatury nieco niższej od temperatury przemiany, galwanometr w pewnym punkcie zatrzymuje się. To samo się dzieje przy oziębianiu.

W końcu roku zeszłego prelegent prowadził dalej te badania wraz z dr. Clusiusem. Hel ciekły ogrzewano przez doprowadzanie ciepła przez prąd w drucie konstantanowym; dwa druty (z nowego srebra fosforowego i konstantanowy) służyły jako termometry. Cały przyrząd, stanowiący kalorymetr, był zawieszony w próżni możliwie doskonałej.

3

]\*

Przy ciśnieniu pary nasyconej temperatura odpowiadająca zatrzymaniu się, wynosiła dokładnie 2,19° K. Przy ciśnieniu wyższem temperatura przemiany się obniża. Krzywa przemiany dąży do określonego punktu krzywej zestalenia. Stanowi ona tedy linję graniczną między obszarami helów I i II.

Doświadczenia, o których była mowa, wskazywałyby, że przemiana jest nagła, atoli doświadczenia, wykonane z dr. Clusiusem, skłaniają do powątpiewania w tej mierze. Robiono pomiary ciepła właściwego. Krzywa tego ciepła wykazuje w okolicy temperatury przemiany ostry wierzchołek, ale zdaje się, że i okoliczne wartości są wyjątkowe; zatem, jeżeli tak jest, przemiana odbywa się w pewnym małym obszarze temperatur. Kwestja jednak jeszcze jest otwarta.

Wytłumaczenia opisanego zjawiska autor podać nie może. Przypuszcza, że może hel II jest w stanie równowagi jakby niestałej: atomy nie są w zupełnym nieładzie, lecz może układają się w małych elementach objętości, w coś nakształt siatki krystalicznej, nie tracąc jednak płynności. Podobną myśl miał już K a m e r l i n g h O n n e s, gdy stwierdził, że poniżej  $1^{0} K$  hel jeszcze jest ciekłym.

Temperatura przemiany wynosi około  $\frac{2}{2}$  temperatury krytycznej,

t. j. tej, w której możnaby oczekiwać, że hel się skrystalizuje. Próby zbadania budowy krystalicznej helu, przedsięwzięte z p. Mooy przy pomocy promieni Roentgena, nie dały dotychczas pożądanych wyników.

Przed kilku miesiącami pp. W olfke i Mazur znaleźli w Warszawie zjawisko przemiany, podobne do tego, jaką wykazuje hel, w eterze etylowym, a następnie w nitrobenzolu i dwusiarczku węgla, co otwiera rozległe perspektywy dla dalszych badań.

W rzeczywistości zachodzi jednak między zjawiskami w helu i w eterze etylowym różnica. W eterze etylowym ulega przemianie cząsteczka, czego niema w helu.

Ze wszystkiego, co powiedziano, wynika, że w temperaturach bliskich zera absolutnego nawet ciało o tak prostej budowie jak hel może wykazać własności bardzo osobliwe.

Rękopis otrzymany dn. 5 listopada 1931.

L'hélium a la molécule la plus simple de toutes les substances que nous connaissons à l'état chimiquement stable. Néanmoins il a des propriétés bien singulières, bien plus compliquées que nous en attendrions.

Sa propriété la plus précieuse au point de vue scientifique c'est l'extrême petitesse de ses forces interatomiques, qui fait que l'hélium est le gaz qui se rapproche le plus du "gaz idéal".

C'est grâce à cette qualité que l'hélium est le gaz thermométrique par excellence; c'est à cause de cette même qualité que la température critique et la température d'ébullition de ce gaz sont tellement basses qu'elles nous permettent de descendre sur l'échelle des températures jusqu'au voisinage immédiat du zéro absolu.

Mais si petites que soient les forces interatomiques, elles existent néanmoins. C'est par elles que l'hélium peut devenir liquide, c'est par elles aussi qu'on peut rendre l'hélium solide.

Ajoutons toutefois de suite que, pour solidifier l'hélium, il ne suffit pas d'abaisser la température jusqu'à un point où les forces interatomiques l'emportent sur le mouvement thermique à un tel point qu'elles fixent les atomes dans un réseau cristallin. Pour solidifier l'hélium, il faut encore, par l'application d'une pression extérieure, rapprocher les atomes d'une telle manière que les forces interatomiques puissent faire leur jeu.

Si on ne le fait pas, l'hélium, devenu liquide, reste liquide jusqu'à la température la plus basse qu'on ait pu réaliser, et probablement bien plus bas encore.

Mais cela ne veut pas dire qu'il ne se passe rien dans l'hélium liquide. Au contraire, à une certaine température, un phénomène bien singulier et très curieux à lieu: l'hélium semble passer à un autre état d'agrégation, également liquide. L'hélium liquide I se transforme en hélium liquide II.

Je vous parlerai donc dans cette conférence: de la liquéfaction de l'hélium,

de la solidification de l'hélium, et

de la transformation de l'hélium liquide I en hélium liquide II.

Ayant à vous parler de la liquéfaction de l'hélium, la tentation est bien grande de vous décrire l'histoire de la liquéfaction successive des différents gaz, en commençant par la liquéfaction de l'ammoniac vers la fin du dix-huitième siècle, et en finissant par la liquéfaction du dernier gaz alors non encore liquéfié, l'hélium, au début du siècle présent. Cette tentation est d'autant plus grande, qu'elle me fournirait l'occasion de décrire la part si hautement importante, que deux de vos compatriotes y ont eue. Je fais allusion à la liquéfaction d'une manière statique des gaz: oxygène, azote, air atmosphérique, effectuée pour la première fois par MM. Wróblewski et Olszewski à Cracovie en 1883, à la décantation de ces gaz liquéfiés dans des verres accessibles du dehors, réalisée par Olszewski en 1890, de telle manière que ce savant pouvait faire toutes sortes de recherches scientifiques dans la région de températures entre  $-164^{\circ}C$  et  $-217^{\circ}C$ .



Fig. 1.

J'aurais l'occasion de porter en lumière l'importance extrêmement grande que ces travaux ont eue, non seulement pour les sciences physiques et chimiques en ouvrant pour la recherche scientifique une région toute nouvelle de températures, mais aussi au point de vue de l'économie mondiale, puisque nous voyons partout de grandes industries qui, en rectifiant l'air liquéfié, tirent l'azote de l'atmosphère, pour produire des engrais chimiques qui multiplient plusieurs fois la capacité de la terre de nourrir une population grandissante. Vraiement un exemple très instructif de la valeur de la recherche scientifique pour le bien-être de l'humanité.

Mais le temps dont je puis disposer est trop court. Je supposerai que la manière comment on obtient l'air liquide vous est connue.

La Figure 1 vous montre comment on liquéfie l'hydrogène et l'hélium.

On voit la pompe p qui sert à comprimer l'hydrogène jusqu'à une pression de 150 atmosphères. L'hydrogène comprimé entre dans le liquéfacteur n, où il est refroidi, d'abord par de l'air liquide, ensuite par des vapeurs d'hydrogène refroidis. Il entre dans un serpentin régénérateur, qui aboutit à un robinet à expansion. Par cette expansion l'hydrogène



Fig. 2.

se refroidit, par l'action du régénérateur à contre-courant la température s'abaisse de plus en plus jusqu'à ce qu'une partie de l'hydrogène se liquéfie. L'hydrogène liquide se rassemble au fond de l'appareil en m et peut être transvasé dans un ballon Dewar i.

C'est la manière dont Dewar nous a appris à liquéfier l'hydrogène en 1898, en appliquant le même principe, d'après lequel Linde a liquéfié l'air sur une échelle industrielle.

Le même principe fut employé par Kamerlingh Onnes pour liquéfier l'hélium en 1908.



La Fig. 2 montre séparément, d'une manière schématique, le dispositif pour la liquéfaction de l'hélium.

On y voit les récipients dans lesquels l'hélium est conservé, et la pompe de compression. L'hélium comprimé entre dans le liquéfacteur; là il est refroidi par des vapeurs d'hydrogène, et ensuite par l'hydrogène liquide lui-même, bouillant sous une pression réduite, de sorte que sa température devient 258 degrés au-dessous de zéro. L'hélium entre alors dans le serpentin régénérateur et passe par le robinet d'expansion. L'hélium se refroidit jusqu'à ce qu'une partie du gaz se liquéfie.

La figure 3 donne un dessin plus détaillé du liquéfacteur de l'hélium. Celui-ci a été modifié dans sa partie inférieure. Il est construit de façon que l'hélium puisse être transvasé dans un autre récipient, un cryostat, accessible du dehors, et dans lequel on peut plonger des appareils de mesure, comme des piézomètres, des fils métalliques, par exemple pour mesurer leur résistance électrique, etc.



Fig. 4.

La figure 4 montre la partie inférieure du liquéfacteur de l'hélium et le cryostat à hélium, dans un état successif de leur évolution.

La figure 5 montre, toujours schématiquement, la construction du liquéfacteur d'hélium, sous la forme sous laquelle nous l'employons à présent.



Fig. 5.

Le principe reste toujours le même. La différence consiste en ce que à présent tous les tubes ont un diamètre passablement plus grand, de manière que de petites impuretés de l'hélium ne puissent pas les boucher facilement. En outre l'appareil a été construit en métal. Les proportions de la figure ne sont pas exactes. En réalité les dimensions horizontales ont été agrandies pour rendre la figure assez claire.

L'hélium est tiré de l'appareil par un siphon qui se divise en deux. Ainsi deux cryostats peuvent être remplis à la fois. L'un de ces cryostats porte les dispositifs nécessaires pour mesurer des chaleurs spécifiques, l'autre des dispositifs destinés à l'étude de la structure cristalline d'une substance à la température de l'hélium liquide au moyen des rayons X. Les deux cryostats peuvent être détachés du liquéfacteur au moyen d'une sorte d'écluse pour éviter que l'air atmosphérique n'entre dans l'appareil. Après avoir détaché le cryostat, celui-ci peut être transporté dans une autre salle pour faire l'expérience qu'on s'est proposée.

Les figures 6 et 7 donnent des photographies de l'installation.



Fig. 6.

Par la liquéfaction de l'hélium le domaine des températures réalisables a été étendu considérablement dans la direction du zéro absolu. La température la plus basse qu'on peut obtenir avec de l'hydrogène est d'environ 264 degrés au-dessous de zéro, ou, si nous comptons la température en partant du zéro absolu, 9 degrés absolus, ou 9 degrés K e l v i n.

L'hélium bout à 4,2 degrés Kelvin. En aspirant les vapeurs, la température s'abaisse encore.

C'est ainsi, en aspirant les vapeurs de l'hélium liquide au moyen d'une grande batterie de pompes à vide, que Kamerlingh Onnes a obtenu la température de 0,82 degrés Kelvin, en 1921, la température la plus basse qu'on ait obtenue jusqu'à présent<sup>1</sup>).

A cette température l'hélium était encore liquide.

C'est-à-dire l'hélium restait liquide sous sa propre pression de vapeur saturée laquelle, à ces températures extrêmement basses, est très faible.



Fig. 7.

Je me suis demandé, en 1926, s'il ne serait pas possible de solidifier l'hélium en le soumettant à cette température extrêmement basse à une forte pression<sup>2</sup>).

La fig. 8 vous montre le dispositif de cette expérience, dessiné d'une façon très schématique. Deux tubes métalliques  $B_1$  et  $B_3$ , reliés par un tube plus étroit  $B_2$ , étaient plongés dans un cryostat à hélium. Le tube étroit, ainsi

<sup>1)</sup> Le 18 févrie: 1932 le conférencier obtint la température de 0,71 degrés Kelvin. Note ajoutée dans l'épreuve.

<sup>2)</sup> Il faut constater que déja en 1924 M. Wolfke avait proposé à M. Kamerlingh Onnes au Laboratoire de Levde de solidifier l'hélium liquide par la même méthode.

que les extrémités inférieures des deux premiers tubes, furent placés dans un bain d'hélium liquide.

Dans ce système tubulaire l'hélium fut comprimé à l'aide d'une petite pompe hydraulique P. Vous voyez deux cylindres en acier C, partiellement remplis de mercure M. Lorsque le piston de la pompe hydraulique, qui est remplie de glycérine, est tiré en arrière, le mercure monte dans le cylindre de droite et descend dans celui de gauche. Le robinet  $K_1$ étant ouvert, ce cylindre se remplit d'hélium gazeux provenant de l'installation qui sert à liquéfier l'hélium. Alors on ferme le robinet  $K_1$ ,



on ouvre  $K_3$  et on pousse en avant le piston de la pompe hydraulique. Ainsi l'hélium est comprimé dans le système tubulaire.

Les tubes se remplissaient d'hélium liquide à peu près jusqu'au niveau du liquide extérieur.

Pour pouvoir constater si l'hélium se solidifiait, les deux tubes étaient mis en communication avec les branches d'un manomètre différentiel. Celui-ci se composait d'un tube en acier D, qui rentrait dans une chambre en acier E remplie partiellement de mercure.

Supposons que dans la partie inférieure du système tubulaire  $B_2$  il se soit formé un bloc d'hélium solide. Si maintenant le robinet de sortie est ouvert pour un instant, une certaine quantité d'hélium gazeux s'en va, et, si le robinet  $K_4$  qui établit la communication entre les deux tubes est fermé, la pression à droite devient plus basse que celle à gauche. Alors le mercure monte dans le tube en acier du manomètre différentiel. Pour pouvoir constater ceci, un mince fil de platine se trouvait en dedans de ce tube, tendu le long de son axe. Ce fil de platine formait l'une des quatre branches d'un pont de W h e a t s t o n e. Si le mercure, monte, l'aiguille du galvanomètre dévie.

Vous voyez encore dans cette figure un tube en verre F relié par un tube métallique avec l'autre installation. Pour plus de clarté, le tube a été dessiné en dehors du cryostat à hélium, mais en réalité il était dedans.

Dans le tube en verre se trouve un petit morceau de fer doux H, lequel au moyen d'un dispositif magnétique pouvait être soulevé ou abaissé. A l'aide de cette pièce de fer nous pouvions agiter le liquide; elle constitue en effet un agitateur magnétique d'après la méthode imaginée par M. K u e n e n. Cette pièce de fer pouvait servir aussi pour vérifier si l'hélium ne s'était pas solidifié. En réalité nous n'avons employé ce tube en verre qu'après que nous avions constaté, au moyen de l'installation avec les tubes métalliques, que pour solidifier l'hélium il n'était pas nécessaire d'avoir recours à des pressions excessivement élevées.



14

Fig. 9.

La figure 9 est encore un dessin, cette fois un peu plus détaillé, de l'installation. On y voit les différents verres du cryostat à hélium, les deux tubes métalliques, le tube en verre, le manomètre différentiel, les cylindres en acier partiellement remplis de mercure, la pompe hydraulique.

Nous passons aux résultats de ces expériences.

La figure 10 donne la courbe de fusion de l'hélium. L'échelle horizontale des abscisses donne les températures en degrés absolus, l'échelle verticale des ordonnées les pressions en atmosphères.

On en tire qu'à la température de l'hélium bouillant sous la pression atmosphérique, l'hélium se solidifie à une pression d'environ 75 140 atmosphères. A la température de 1,3 degrés Kelvin une pression de 25 atmosphères suffit. 50

La courbe de fusion présente une singularité importante: aux températures les plus basses la 25 courbe s'infléchit de façon à devenir de plus en plus parallèle à l'axe des températures. Elle paraît n'avoir aucune tendance à rencontrer la courbe des ten-



sions de vapeur. On en déduit qu'il n'est pas possible de solidifier l'hélium par le seul abaissement de la température.

Tous ces résultats furent obtenus par la méthode des tubes métalliques. Ils furent confirmés par l'expérience avec le tube en verre muni de l'agitateur magnétique.

On observait que l'hélium se solidifie en une masse homogène transparente. La solidification de l'hélium se trahit par l'arrêt de l'agitateur. Tout autre phénomène visible faisait défaut. On n'aperçoit rien de particulier dans le tube, aucune surface de séparation entre le solide et le liquide.

On n'observe non plus aucune différence dans la réfraction de la lumière, ni aucun changement de volume. Evidemment, les densités et les indices de réfraction des différentes phases sous ces pressions sont à peu près les mêmes. Ces résultats ont obtenu depuis une belle confirmation par les expériences ingénieuses exécutées par M. le Prof. F. Simon de Berlin, qui a su prolonger la courbe de solidification de l'hélium jusqu'à une température de 42 degrés Kelvin et une pression d'environ 5500 atmosphères. C'est-à dire l'hélium solide peut exister à des températures qui surpassent 8 fois la température la plus haute à laquelle l'hélium peut exister comme liquide.

Nous passerons maintenant à un phénomène très curieux, découvert en 1927 par mon cher ami, M. Wolfke, lorsqu'il mesurait dans mon laboratoire les constantes diélectriques de l'hélium liquide.

M. Wolfke observait, qu'en abaissant la température, la constante diélectrique subit, a un point déterminé, un changement brusque, ou du moins très rapide. La température de ce point coïncide sensiblement avec celle à laquelle Kamerlingh Onnes avait constaté que la densité de l'hélium liquide passe par un maximum.

L'idée se suggérait tout naturellement qu'à cette température l'hélium liquide se transforme en une autre phase, également liquide. Si donc nous appelons hélium liquide I celui qui est stable aux températures les plus hautes, et hélium liquide II celui qui est stable aux températures



F1g. 11-

16

les plus basses, la constante diélectrique de l'hélium liquide I à la température de transformation est plus élevée que celle de l'hélium liquide II.

La figure 11 montre les résultats obtenus en 1928 lorsque M. W o l fk e et moi nous avons exécuté une répétition des mesures de la constante diélectrique avec des moyens perfectionnés. On voit le changement brusque à une température, marquée dans cette figure comme 2,29 degrés K e l v i n. Remarquons que cette température a été déduite de la pres-



sion de l'hélium liquide, qui fut évaluée très exactement à 38,65 millimètres de mercure, et que, d'après des mesures ultérieures, exécutées dans mon laboratoire, à cette pression correspond une température de 2,19 degrés Kelvin.

J'ai déjà dit que cette température coïncide avec la température du maximum de densité de l'hélium liquide. La figure 12 montre les résultats que MM. Kamerlingh Onnes et Boks avaient obtenus en 1924, lorsqu'ils mesuraient la densité de l'hélium liquide à différentes températures. La figure a une ressemblance frappante avec celle de la constante diélectrique. Cette ressemblance nous frappe encore plus, si nous considérons de plus près la région au voisinage le plus rapproché de la température du soi-disant maximum de densité: fig. 13. Comme on voit, les mesures s'accordent aussi bien, sinon mieux,





avec l'hypothèse d'un changement brusque qu'avec celle d'un maximum continu. La différence des densités serait de I sur 1000, celle de l'hélium liquide I, étant supérieure à celle de l'hélium liquide II.

Je passerai sous silence le fait que MM. Dana et Kamerlingh Onnes. en mesurant les chaleurs spécifiques de l'hélium Equide, observèrent des particu-

larités qu'on peut expliquer en acceptant que l'hélium liquide à la température mentionnée subit une transformation qui exige qu'on fournisse



une certaine quantité de chaleur. De même les courbes qui expriment les résultats des mesures de la chaleur latente de vaporisation ou de la tension superficielle de l'hélium liquide présentent des particularités à cette même température.

J'arrive à décrire des expériences qui ont démontré directement qu'à cette température quelque chose se passe dans l'hélium liquide. Vers la fin de 1927 MM. W e b e r, N o r g a a r d et moi nous avions plongé dans un bain d'hélium liquide un thermomètre à hélium, dont la pression fut observée au moyen d'un manomètre à fil chauffé. La figure 14 fait voir les lectures du galvanomètre lorsque nous avons laissé s'échauffer le bain d'hélium liquide, en partant d'une température un peu au-dessous de la température de transformation. Ces lectures du galvanomètre représentent les lectures du thermomètre plongé dans le bain d'hélium liquide. On voit qu'à un certain point le thermomètre s'arrête, précisément ce qu'on observe en passant par un point de transformation. De telles expériences ont été répétées lorsque la température baissait aussi bien que lorsqu'elle montait. Elles ont présenté toujours le même aspect.

Encore pendant les derniers mois de l'année passée j'ai fait une recherche en collaboration avec le Dr. Clusius de Göttingue. La fig. 15 montre le dispositif que nous avons employé. Vous voyez un réservoir en cuivre, rempli d'hélium liquide. Le réservoir porte une pièce dans laquelle se trouvent: I. un fil en constantan, par lequel on peut faire passer un courant électrique pour produire une quantité exactement connue de chaleur, et 2. deux fils, l'un en maillechort à phosphore, l'autre en constantan, et qui servent comme thermomètres.

Le tout est suspendu dans un vide aussi complet que possible, et forme un calorimètre.

La fig. 16 montre les lectures de l'un de ces thermomètres à résistance dans une expérience, dans laquelle l'hélium liquide dans le réservoir calorimétrique se trouvait sous la pression de sa vapeur saturée. On voit encore une fois l'arrêt du thermomètre, exactement à la température 2,19 degrés Kelvin.

Le dispositif permettait de faire cette même expérience avec de l'hélium liquide se trouvant sous pression. Le résultat est donnée dans la figure 17. La température de transformation s'abaisse quand la pression s'élève. On obtient une courbe de transformation qui aboutit à un point déterminé de la courbe de solidification. Ainsi

Fig. 15.

cette courbe de transformation forme la ligne de démarcation entre la région de l'hélium liquide I d'un côté et la région de l'hélium liquide II de l'autre côté.

La figure montre donc les régions des différents états d'agrégation de l'hélium. On n'y voit pas la région de l'état gazeux de l'hélium. La raison en est que l'échelle des pressions est trop petite pour mettre cette région en évidence. La fig. 18, qui est schématique, montre tous ces états.

Toutefois la question se pose: la transformation de l'hélium I en hélium II ou inversement, se passe-t-elle réellement brusquement à une température exactement définie, pour une pression donnée?

19



Les expériences dont j'ai parlé jusqu'à présent suggèrent l'idée que cette transformation se passe vraiement d'une manière brusque. Mais des recherches, faites également en collaboration avec le Dr. Clusius, y mettent un certain doute. En effet, nous avons exécuté des déterminations de la chaleur spécifique de l'hélium liquide, en fournissant chaque fois à une certaine quantité d'hélium liquide une petite quantité de chaleur. La température que nous avons appelée jusqu'à présent température de transformation, est indiquée dans la courbe des chaleurs spécifiques par un sommet très pointu. Mais il semble qu'à

des températures voisines la chaleur spécifique a également une valeur exceptionnelle. Si c'est réellement le cas, il faudrait conclure que la transformation ne se passe pas à une température exactement définie, mais dans une petite région de température.

Toutefois cette conclusion ne me semble pas encore suffisamment certaine. Les expériences doivent encore être discutées plus en détail,



peut-être de nouvelles expériences doivent encore être faites. Pour le moment je laisserai la question ouverte.

Vous me demanderez, et à juste titre, si je puis donner une explication pour cette allure curieuse de la courbe de l'hélium, pour la propriété d'indiquer une transformation, strictement brusque ou non, à l'état liquide. A mon regret je ne puis pas dire grand chose à cet égard. L'idée m'est venue que peut-être l'hélium liquide Il se trouverait dans un état quasi liquide. C'est-à-dire qu'en réalité les atomes de l'hélium à ces températures si proches du zéro absolu ne se trouvent pas dans un état de désordre complet, mais qu'ils se rangent alors plus ou moins régulièrement dans un certain ordre, ressemblant dans une certaine mesure, dans des petits éléments de volume, à un réseau cristallin, sans que, toutefois, la substance ait perdu sa fluidité. D'ailleurs K a m e r l i n g h O n n e s avait déjà une idée pareille quand il a observé qu'aux températures au-dessous de 1<sup>0</sup> K l'hélium reste encore liquide.

Remarquons que la température, à laquelle la transformation a lieu, est environ 2/5 de la température critique, c'est-à-dire une température à laquelle on s'attendrait que l'hélium passe à l'état cristallin.

Nous avons, M. Mooy et moi, essayé de résoudre cette question par la méthode de Debye et Scherrer, en étudiant la structure de l'hélium liquide au moyen des rayons X. Jusqu'à présent, hélas, sans succès. La quantité des rayons X, dispersés par l'hélium est si petite, à cause de sa densité



minime, qu'elle est complètement noyée dans la quantité des rayons X, dispersés par la paroi du vase en verre aussi mince que possible, dans lequel nous avons réussi à conserver l'hélium liquide.

Jusqu'à présent il semblait que le phénomène d'une transformation, de nature simplement physique, à l'état liquide était particulier à l'hélium seul, et dépendait de la proximité du zéro absolu. Or, il ne semble pas du tout être ainsi. En effet, il y a quelques mois MM. Wolfke et Mazur, au Laboratoire de physique de l'Ecole Polytechnique de cette ville, ont trouvé des phénomènes analogues dans l'éther éthylique. Récemment MM. Wolfke et Mazur ont constaté que les mêmes phénomènes ont lieu dans la nitrobenzine et le sulfure de carbone. Cette découverte importante ouvre de vastes perspectives, et il est d'un grand intérêt de rechercher, si le même phénomène de transformation physique à l'état liquide se produit dans d'autres substances, peut-être dans toutes.

Je viens de dire que l'éther éthylique, la nitrobenzine et le sulfure de carbone présentent un phénomène analogue. De fait ce phénomène n'est pas identique avec celui que présente l'hélium. D'après ce que MM. Wolfke et Mazur ont déduit de la manière, comment la polarisation diélectrique se comporte pendant la transformation, la *molécule* de ces substances subit un changement. La transformation dans l'hélium liquide, au contraire, se passe sans que la molécule de cette substance subisse un changement quelconque.

Nous ne pouvons qu'exprimer le désir que l'étude de ces phénomènes soit continuée; sans doute elle ne tardera pas d'en relever enfin la nature.

Si donc je ne puis pas donner une explication définitive, j'espère avoir montré qu'une substance d'une constitution aussi simple que ne l'est l'hélium, peut encore montrer des phénomènes bien particuliers forsqu'elle est refroidie à des températures aussi proches du zéro absolu que celles dont je viens de parler.

Manuscrit reçu le 5 novembre 1931.

Józej Kawa.

## Ciepło katodowe łuku rtęciowego.")

Über die an der Kathode einer Quecksilberlampe entwickelte Wärmemenge.

#### Zusammenfassung.

Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 dargestellt. Die Lampe besass eine hängende und vertikal verschiebbare Anode aus Eisen (.4)und eine Kathode aus Quecksilber (K). Ein Dewargefäss mit Wasser ausgefüllt, in dem die Kathode eingetaucht war, diente als Wasserkalorimeter für Wärmemessungen der Kathodenwärme. Der Eisenblock (.4) bildete zugleich ein Kalorimeter für die Anodenwärme.

Zuerst wurden gleichzeitig Messungen der Anoden- und Kathodenwärme für kleinere Bogenlängen durchgeführt.

Demnach entspricht der Kathodenwärme die Spannung von 3 Volt, der Anodenwärme die Spannung von 6 Volt; aus dem Umstande, dass die gesamte Elektrodenspannung überhaupt nur 9 Volt erreichte, lässt sich schliessen, dass die als Licht ausgestrahlte Energie bei diesen Verhältnissen sehr klein ist.

Die Fig. 2 enthält die Resultate der Messungen in Kurvenform, wobei die Zeiten als Abszissenwerte in Minuten, die Temperaturen des Kalorimeterwassers als Ordinatenwerte in Celsiusgraden ausgedrückt sind.

Die Zunahme der Temperatur bei kleineren (bis 5 cm) Bogenlängen ist etwas geringer (2,7 - 2,9 Volt), als bei grösseren (bei 12 cm) Bogenlängen (3,8 Volt).

Die Berechnung der Kathodenwärme für verschiedene Versuchsbedingungen (gekühlte und ungekühlte Lampe) führt zu einer Kurve, die in der Fig. 3 dargestellt ist. Die Abszissen bedeuten Bogenlängen, die Ordinaten — die Voltäquivalente der Kathodenwärme. Bei ungekühlter Lampe und kleinen Bogenlängen besitzt die Kathodenwärme einen Wert von 2,7 — 2,9 V. Dieser Wert bleibt bis zur Erscheinung der positiven

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Praca referowana na V Zjeździe fizyków polskich w Poznaniu we wrześniu r. 1930.

Säule fast konstant. Die positive Säule entsteht bei der Bogenlänge von 6 cm, was durch eine geringe Vergrösserung der Kathodenwärme begleitet ist (3,8 Volt). Die Vergrösserung des Elektrodenabstandes, was auch der Verlängerung der positiven Säule entspricht, bleibt auf den erreichten Wert der Kathodenwärme ohne Einfluss.

Fügt man der Lampe eine Wasserkühlung zu (Fig. 1, Kühlung C) so bekommt man auch in Anwesenheit der positiven Säule einen kleineren und für den ganzen Messbereich konstanten Kathodenwärmewert 2,5 V. (Fig. 3, Punkte a, b, c, d).

Diese Erscheinungen lassen sich in folgender Weise erklären. An der Kathode wird das Quecksilber teilweise verdampft und teilweise verspritzt. Bei der nicht gekühlten Lampe wird die Verdampfungswärme des Quecksilbers durch die Kondensation des Quecksilberdampfes an der Kathode zurückgewonnen. Der Kondensationsvorgang erstreckt sich aber auch an diesen Teil des Quecksilbers, der durch die Verspritzung an die warmen Wände der Leuchtröhre gelangte und dort zur Verdampfung gebracht wurde. Die gemessene Kathodenwärme ist also zu gross (ca. 3,8 Volt).

Die Wasserkühlung der Lampe verursacht dagegen ein stetiges Abführen der Verdampfungswärme dieses Teiles des Quecksilberdampfes, der an den kühlen Wänden der Leuchtröhre kondensiert hat, wodurch die gemessene Kathodenwärme einen zu kleinen Wert besitzt (ca. 2,5 Volt).

Der richtige Kathodenwärmewert liegt also zwischen 2,5 und 3,8 Volt.

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwow.

Eingegangen am 23. März 1931.

Podczas palenia się łuku rtęciowego zużywa się energja elektryczna. Energja ta zamienia się prawie całkowicie w energję cieplną — znikomo mała jej część zostaje wypromieniowana jako światło.

Energję cieplną wydzielaną przez łuk podzielić możemy ogćlnie na 3 części: a) ciepło wydzielone na katodzie, które zwać będziemy krótko ciepłem katodowem, dalej b) ciepło wydzielone na anodzie (ciepło anodowe), wreszcie c) ciepło wydzielone na ściankach lampy.

Jednym ze sposobów badania łuku rtęciowego jest metoda kalorymetryczna. Metoda ta, przy pomocy której udało się wykryć cały szereg zjawisk zachodzących na anodzie, bądź też w samej zorzy, zastosowaną została w pracy niniejszej. Jest to dalszy ciąg pomiarów cieplnych w łuku rtęciowym zapoczątkowanych w pracy poprzedniej <sup>1</sup>). Metoda ta polega

24

<sup>1)</sup> J. Kawa, Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz., IV, zesz. 1, 1929.

#### CIEPLO KATODOWE ŁUKU RTĘCIOWEGO



25

na pomiarze ilości ciepła wydzielanego na poszczególnych częściach łuku w zależności od zmiennych parametrów, jakiemi mogą być długość łuku, natężenie prądu, przekrój lampy i ciśnienie.

Lampa rtęciowa, na której przeprowadzone zostały pomiary, przedstawiona jest na rys. I; składała się ona z dwóch części połączonych ze sobą szlifem  $S_2$ . W cylindrycznej części dolnej o średnicy wewnętrznej 60 mm i długości czynnej 32 cm przesuwał się walec żelazny A o średnicy 57 mm i masie około 2 kg (2060 gr), który służył jako anoda. Walec ten zawieszony był na dwóch plecionych linkach stalowych z nawiniętych częściowo na wałek W. Na zgrubieniach wałka nałożone były stalowe spirale S, umieszczone w ramionach górnej części lampy. Zmianę długości luku uskuteczniano przez obracanie wałka W przy pomocy klucza k umieszczonego w osłonie szklanej, która szerokim szlifem łączyła się z jednem ramieniem.

Prąd do anody doprowadzano linkami zawieszeniowemi z, dalej wałkiem W i okrągłą płytką platynową Pt, przykręconą do końca wałka. Płytka platynowa częściowo zanurzała się w zbiorniczku rtęci, w którym od dolu włutowane były platynowe doprowadzenia prądu.

Do pomiaru temperatury anody służyły dwa termometry  $t_1$  i  $t_2$ umieszczone w dolnej i górnej części walca anodowego. Dobry kontakt termiczny termometrów z anodą zapewniała folja platynowa.

Katodą luku K była rtęć w ilości 380 – 460 gr, znajdująca się w specjalnie ukształtowanej dolnej części lampy. W ten sposób ciepło wywiązujące się na katodzie mogło być szybko odprowadzone na zewnątrz, a temperatura katody niewiele była wyższa od temperatury wody kalorymetru zewnętrznego.

Jako kalorymetr katodowy służyło naczynie Dewara D wypelnione wodą. Początkowo używano naczynia Dewara wąskiego a wysokiego — następnie zastosowano szerokie i niskie jak na rysunku. Poziom wody w kalorymetrze utrzymywany był na wysokości poziomu rtęci katody. Wodę mieszano mieszadełkiem M, a do odczytywania temperatury służył termometr  $t_3$ .

Dla pewnej ilości pomiarów ścianki lampy chłodzone były wodą. Chłodnica C umocowana była na lampie w odległości 3 cm od powierzchni katody.

Lampa tak urządzona, połączona była z pompą dyfuzyjną oraz wakuummetrem żarówkowym, celem ciągłego kontrolowania ciśnienia w lampie.

Jako źródło prądu do zasilania łuku slużyła baterja akumulatorów E o napięciu 250 V. Napięcie na końcówkach lampy mierzono woltomierzem samopiszącym V<sub>s</sub>. Posuw papieru można było zmieniać w granicach 1—12 cm/min. Woltomierz ten posiadał jeszcze znacznik urucha-

miany elektromagnetycznie, który pozwalał na notowanie na tej samej taśmie oprócz napięcia, także chwilowej temperatury kalorymetru katodowego oraz temperatury anody.

Luk zapalano wysokiem napięciem z induktora, którego jeden biegun połączony był na stałe z katodą, a drugi dotykał ścianki lampy powyżej rtęci katody.

Podczas każdego pomiaru natężenie prądu utrzymywano na stałej wartości.

Przy pomiarach ciepła wydzielonego na katodzie parametrami zmiennemi były długość łuku (0-32 cm), oraz natężenie prądu (5-10 A).

Celem obliczenia ciepła katodowego notowano podczas pomiaru zmiany temperatury w kalorymetrze katodowym. Na rys. 2 mamy kilka takich krzywych przy różnych długościach łuku i stałej pojemności cieplnej katody. (Oś odciętych: czas w minutach, oś rzędnych: temperatura wody kalorymetru katodowego w <sup>0</sup>C). Zorza przy tych



pomiarach nie była chłodzona. Z rys. 2 widzimy, że nachylenie dwóch pierwszych krzywych temperatury jest mniejsze od następnych, zatem przy małych odległościach elektrod ilość wydzielonego ciepła na katodzie jest mniejsza od ciepła przy dużych odległościach. Zestawienie wyników obliczeń ciepła wydzielonego na katodzie mamy na rys. 3. (Oś odciętych – długość łuku w cm, oś rzędnych – odpowiednik ciepła katodowego w woltach). Ciepło katodowe wyrażone zostało w równoważniku napięciowym, odpowiadającym spadkowi napięcia, który przy danem natężeniu prądu wydzieliłby tę samą ilość ciepła. Z rys. 3 widzimy, że przy niewielkich odległościach elektrod ciepło katodowe jest stałe i wynosi 2.7 - 2.9 V, następnie wzrasta do 3.8 V przy 5 A i na tej wartości utrzymuje się mimo coraz to większych odległości elektrod. Zmiana wartości ciepła wydzielonego na katodzie stoi widocznie w związku z wy-



stąpieniem zorzy. Przy małych długościach łuku (do 3 cm) zorza nie występowała. Dalej poczyna się zorza tworzyć, początkowo jako mała wiązka świetlna, wypełniając przy ok. 6 cm długości łuku cały przekrój lampy. Temperatura anody podczas tych pomiarów zbliżona była do temperatury katody tak, że oddziaływania anody na katodę nie było, względnie było tak małe, że można je było pominąć.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów z lampą o ściankach chłodzonych na długości zorzy, zaznaczone na rys. 3 trójkątami (2,5 V), wskazują, że owo bezpośrednie oddziaływanie zorzy na katodę jest znikomo małe, natomiast zachodzi tu wpływ gorących ścianek lampy. Oddziaływanie gorących ścianek przez przewodnictwo cieplne, jak przekonywa nas rachunek, jest niezbyt duże.

Przy znacznem rozsunięciu elektrod i ściankach chłodzonych tak, by ich temperatura była bliska temperatury katody, obserwujemy osiadanie kropelek rtęci na ściankach; nie jest to tylko kondensacja par rtęci, gdyż wówczas zagęszczanie kondensatu na ściankach byłoby jednostajne, tymczasem obserwujemy jakby uderzanie w ścianki kropelek rtęci pędzących od katody. Przy ściankach gorących tego nie obserwujemy.

J. v. Issendorff<sup>1</sup>) w swoich badaniach przeprowadzonych nad parowaniem rtęci z plamki katodowej zauważył, że nie wszystka rtęć opuszczająca katodę zostaje z niej wyparowana — część jej pochodzi z rozpryskiwania w plamce katodowej.

Otóż w podwyższeniu się ciepła wydzielonego na katodzie przy lampie niechłodzonej i długim łuku znajdujemy potwierdzenie istnienia rozbryzgiwania rtęci w plamce katodowej.

<sup>1)</sup> I. v. Issendorf Phys. ZS. 29, 857, 1928.
W naszych doświadczeniach bowiem z lampą o ściankach chłodzonych na długości zorzy, rtęć wyparowana z katody pobiera pewną ilość ciepła i oddaje ją zimniejszym ściankom. Rtęć pochodząca z rozbryzgania udziału w transporcie ciepła nie bierze. Ilość ciepła wydzielonego na katodzie jest wówczas mała (rys. 3, punkty *a*, *b*, *c*, *d*).

Natomiast przy ściankach gorących wyparowana w plamce rtęć kondensuje się z powrotem na powierzchni rtęci katody, do tego dochodzi rtęć wyparowana z gorących ścianek lampy oddając ciepło kondensacji. Uprzednio rtęć ta, będąc wyrzucona mechanicznie z plamki, ciepła z katody nie pobrała.

Przy większych natężeniach prądu ciepło wydzielone na katodzie jest większe tylko w przypadku, gdy występuje zorza, a ścianki lampy nie są chłodzone; (rys. 3, punkty e, f, g, h). Świadczy to o obfitszem rozbryzgiwaniu. Dla długości łuku gdy zorzy brak — ciepło wydzielone na katodzie nie zależy od natężenia prądu.

W lampie prostowniczej mierzył ciepło wydzielone na katodzie Güntherschulze<sup>1</sup>), otrzymując wartość 2,6 V.

Równocześnie z pomiarami ciepła wydzielonego na katodzie przeprowadzone były pomiary ciepła anodowego. Przy małych odległościach elektrod, gdy zorza nie występowała, suma ciepła katodowego i anodowego była równa energji zużywanej przez łuk.

Całkowite napięcie dla tych długości luku wynosiło 9 V, a ciepło anodowe 6 V.

Dla łuku dłuższego — gdy istnieje zorza, ciepło anodowe jest zależne od długości łuku oraz prężności pary rtęci w lampie. Posługując się aparaturą podaną w tej pracy uzyskano charakterystyczne krzywe ciepła anodowego w początkach palenia się łuku. Pozwalają nam one wnioskować o zjawiskach zachodzących w zorzy, a szczególnie w pobliżu anody podczas tworzenia się zorzy. Omówienie tych wyników będzie tematem następnej publikacji.

Panu Prof. Dr. Cz. Reczyńskiemu składam serdeczne podziękowanie za kierownictwo i cenne rady podczas niniejszej pracy.

II. Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 23 marca 1931.

1) Güntherschulze, ZS. f. Phys. 11, 74, 1922.



Felix Joachim Wiśniewski.

# Wyrażenie liczby i masy fotonów pola elektromagnetycznego w próżni.

Les expressions du nombre et de la masse des photons du champ électromagnétique dans le vide.

Streszczenie.

Jeżeli przez E i H oznaczać będziemy rozwiązania zespolone równań M a x w ella w próżni, a przez  $\overline{E}$  i  $\overline{H}$  rozwiązania zespolone sprzężone z poprzedniemi, to, jak latwo wykazać, rozwiązania te spełniają dwa następujące równania ciągłości:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{E}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} - \frac{\bar{E}}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \right\} =$$

$$= div \left\{ \sum_{s_i, s_i, s} \left( E_s \, \nabla \bar{E}_s - E_s \, \nabla E_s + H_s \, \nabla \bar{H}_s - \bar{H}_s \nabla H_s \right) \right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ E\bar{E} + H\bar{H} \right\} + div \left\{ c \, [\bar{E}H] + c \, [E\bar{H}] \right\} = 0. \quad (2)$$

Interpretację tych dwu równań ciągłości otrzymamy, biorąc pod uwagę, że dla E i H można położyć:

$$E = E_{\theta}(x, y, z, t) e^{-2\pi i \cdot v} \left(t - \frac{u}{c}\right); \qquad H = H_{\theta}(x, y, z, t) e^{-2\pi i \cdot v} \left(t - \frac{u}{c}\right);$$
$$\overline{E} = E_{\theta}(x, y, z, t) e^{-2\pi i \cdot v} \left(t - \frac{u}{c}\right); \qquad \overline{H} = H_{\theta}(x, y, z, t) e^{-2\pi i \cdot v} \left(t - \frac{u}{c}\right).$$

Wprowadzając te wyrażenia na E i H do równań (I) i (2), otrzymujemy I<sup>0</sup> z równania (I), mnożąc je przez

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{hv}{c^2}\left(E_{\theta}^{*}+H_{\theta}^{*}\right)\right\}+div\left\{\nabla n\frac{hv}{c}\left(E_{\theta}^{*}+H_{\theta}^{*}\right)\right\}=o$$
(3)

2<sup>0</sup> z równania (2):

$$\frac{2}{\tilde{\varepsilon}t}\left\{E_{\theta}^{2}+H_{\theta}^{2}\right\}+div\left\{2\varepsilon\left[E_{\theta}H_{\theta}\right]\right\}=0.$$
(4)

Biorąc pod uwagę, że  $\frac{hv}{c^2}$  jest to masa fotonu, a  $\frac{hv}{c} \cdot \nabla n$  impuls fotonu, możemy interpretować równanie (3) jako wyrażenie zachowania masy fotonów, o ile dla gęstości  $N_{\theta}$  fotonów przyjmiemy wyrażenie:

$$N_{\theta} = \varkappa \left( E_{\theta}^{2} + H_{\theta}^{\sharp} \right); \qquad (\varkappa - \text{stała}).$$

Biorąc pod uwagę tę definicję gęstości fotonów, otrzymujemy z równania (4) równość:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{N_{\theta}\right\} - div\left\{2c \times \left[E_{\theta}H_{\theta}\right]\right\} = o,$$

która wyraża zachowanie liczby fotonów.

Dla prędkości v fotonćw otrzymujemy zatem wyrażenie:

$$v = 2 c \frac{[E_0 H_0]}{E_0^2 + H_0^2}$$

Zatem równanie (1) wyraża zachowanie masy fotonów, a równanie (2) zachowanie liczby fotonów.

Przyjmując tę interpretację równań (1) i (2) będziemy mieli dla gęstości  $N_0$  fotonów, gęstości q masy fotonów oraz impulsów p i prędkości v tychże fotonów następujące wyrażenia:

$$N_{\rho} = \varkappa \ (E E + H H) , \qquad (6$$

$$e = \left\{ \frac{h}{4 + i} \left\{ \frac{E}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} - \frac{E}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \right\}$$
(7)

$$\overrightarrow{p} = n \frac{h}{4 i i} \frac{I}{\varrho} \left\{ \sum_{x, v_s \in \mathcal{I}} \left[ (E_s \nabla E_s - E_s \nabla E_s) + (H_s \nabla H_s - \overline{H}_s \nabla H_s) \right] \right\}$$
(8)

$$v = c \quad \frac{E H] + [E H]}{E E - H H}$$

Jeżeli w przestrzeni znajdować się będą fotony o różnej częstotliwości, to można wykazać, że rozmieszczenie tych fotonów w przestrzeni jest funkcją perjodyczną.

Rękopis otrzymany dn. 8 czerwca 1931.

WYRAZENIE LICZBY I MASY FOTONÓW POLA ELEKTROMAGN. 33

Les équations de Maxwell pour le vide s'écrivent:

$$\frac{i}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = -\operatorname{rot} E; \qquad \frac{i}{c}\frac{\partial E}{\partial t} = \operatorname{rot} H. \qquad (\mathbf{I})$$

Si E et H sont des solutions imaginaires, les mêmes équations seront satisfaites par les expressions  $\overline{E}$  et H imaginaires et conjuguées de E et H, de sorte que:

$$\frac{\mathbf{I}}{c}\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot}\overline{E}; \qquad \frac{\mathbf{I}}{c}\frac{\partial \overline{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} H. \qquad (2)$$

A l'aide de (1) et (2) on vérifie aisément la relation:

$$\frac{I}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ E \frac{\partial \overline{E}}{\partial t} - \overline{E} \frac{\partial \overline{E}}{\partial t} \right\} = \sum_{s, y, s} \left\{ E_s \nabla^2 \overline{E}_s - \overline{E}_s \nabla^2 E_s \right\},$$

d'où, en remarquant que:

$$\overline{E}_{s} \nabla^{2} E_{s} = div \{ E_{s} \nabla E_{s} \} - \nabla E_{s} \nabla E_{s} ,$$
  
$$\overline{E}_{s} \nabla^{2} E_{s} = div \{ \overline{E}_{s} \nabla E_{s} \} - \nabla E_{s} \nabla \overline{E}_{s} ,$$

on obtient:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ E \frac{\partial \overline{E}}{\partial t} - \overline{E} \frac{\partial \overline{E}}{\partial t} \right\} = div \left\{ \sum_{x,y,z} \left( E_s \nabla \overline{E}_z - \overline{E}_s \nabla E_s \right) \right\}.$$

De la même manière on vérifie que:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\left\{H\frac{\partial H}{\partial t}-\overline{H}\frac{\partial H}{\partial t}\right\}=div\left\{\sum_{x,y,z}\left(H_s\nabla H_s-\overline{H}_s\nabla H_s\right)\right\}$$

En ajoutant ces équations on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{E}{c^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} - \frac{\bar{E}}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{H}{c^2} \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} - \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \right\} = div \left\{ \sum_{x,y,z} \left( E_z \nabla \bar{E}_z - \bar{E} \nabla E_z + H_z \nabla \bar{H}_z - \bar{H}_z \nabla H_z \right) \right\}$$
(3)

attre cette équation aussi sous la forme

On peut metric court 
$$\mathbf{x}_{s}$$
  
 $\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{E\overline{E}}{c^{2}} \frac{\partial}{\partial t} \log \frac{E}{E} + \frac{H\overline{H}}{c^{2}} \frac{\partial}{\partial t} \log \frac{\overline{H}}{H} \right\} = div \left\{ \sum_{s, y, s} \left( E_{s}E_{s} \nabla \log \frac{\overline{E}_{s}}{E_{s}} + H_{s}\overline{H}_{s} \nabla \log \frac{H_{s}}{\overline{H}_{s}} \right) \right\}.$ 
(3a)

D'autre part, les équations (1) et (2) conduisent à la relation:  $\partial_{\partial t} (E\overline{E} + H\overline{H}) + div \{c[\overline{E}H] + c[\overline{E}H]\} = o.$ (4)3

Nous avons donc deux relations entre les composantes du champ électromagnétique qui ont la forme des équations de continuité.

On cherchera maintenant le sens physique de ces relations.

Comme E et H sont des imaginaires, on peut poser:

$$E = E_o(t, x, y, z) e^{-2\pi i v \left(t - \frac{n}{c}\right)}; H = H_o(t, x, y, z) e^{-2\pi i v \left(t - \frac{n}{c}\right)}$$
$$E = E_o(t, x, y, z) e^{2\pi i v \left(t - \frac{n}{c}\right)}; \overline{H} = H_o(t, x, y, z) e^{2\pi i v \left(t - \frac{n}{c}\right)}.$$
En introduisant ces expressions de E et H dans (3) et multipliant par  $\frac{h}{4\pi i}$ , on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{h\nu}{c^2}\left(E_o^2+H^2\right)\right\}+div\left\{\frac{h\nu}{c}\left(E_o^2+H_o^2\right)\bigtriangledown n\right\}=o.$$
(5)

En les introduisant dans (4), on trouve:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle E_o^2 + H_o^2 \right\rangle + div \left\langle 2c \left[ E_o H_o \right] \right\rangle = 0.$$
(6)

Vu que  $\frac{h\nu}{c}$  est la masse du photon et  $\frac{h\nu}{c} \nabla n$  — la quantité de mouvement du photon, on doit interpréter l'équation (5) comme l'équation qui exprime la conservation de la masse des photons si l'on prend pour mesure de la densité du nombre des photons la grandeur  $(E_o^2 + H_o^2)$ . En désignant par  $N_o$  la densité des photons on aura alors:

$$N_o = \varkappa \left( E_o^2 + H_o^2 \right).$$

En tenant compte de cette expression de la densité des photons dans l'équation (6) on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{ N_{o}\right\} + div\left\{ zc \times \left[E_{o} H_{o}\right]\right\} = 0.$$
(7)

Cette équation exprime alors la conservation du nombre de photons.

Pour la vitesse des photons on trouve l'expression:

$$v = 2 c \frac{[E_{o} H_{o}]}{E_{o}^{2} + H_{o}^{2}}$$
(8)

On est donc conduit à admettre que pour les solutions imaginaires des équations de Maxwell dans le vide l'expression (3) exprime la conservation de la masse des photons dans le vide et l'expression (4) la conservation du nombre des photons dans le vide.

On doit alors poser pour la densité  $N_{\theta}$  du nombre des photons, pour la densité  $\varrho$  de la masse des photons, pour la quantité de mouvement p d'un photon et pour la vitesse v des photons les expressions suivantes:

$$N_o = \star (E\overline{E} + HH) , \qquad (9)$$

$$\varphi = * \frac{h}{4 \cdot i} \left\{ \frac{E}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} - \frac{E}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{H}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \right\} , \qquad (10)$$

$$\hat{\vec{p}} = * \frac{\lambda}{4\pi i} \frac{I}{q} \left\{ \sum_{s,\sigma,s} \left( E_s \nabla \overline{E}_s - \overline{E}_s \nabla E_s + H_s \nabla \overline{H}_s - \overline{H}_s \nabla H_s \right) \right\} , \qquad (11)$$

$$v = c \cdot \frac{[EH] + [EH]}{EE + HH} \quad . \tag{12}$$

Si nous avons plusieurs sortes de photons de différentes fréquences  $r_i$  on aura:

$$E = \Sigma E_{s_i} e^{-2\pi i v_j \left(t - \frac{n_i}{c}\right)} ,$$
$$H = \Sigma H_{s_i} e^{-2\pi i v_j \left(t - \frac{n_i}{c}\right)} .$$

En introduisant ces expressions de E et H dans (9) et (10) on obtient pour les densités de la masse et du nombre de photons:

$$\begin{split} N_{e} &= \varkappa \sum_{j} \left\{ E_{oj}^{2} + H_{oj}^{2} + \sum_{m} \left( E_{oj} E_{om} + H_{oj} H_{om} \right) \cos 2\pi \left[ \left( v_{j} - v_{m} \right) t - \frac{n_{i} v_{j} - n_{m} v_{m}}{c} \right] \right\}, \\ \varrho &= \varkappa \sum_{j} \left\{ \frac{h v_{j}}{c^{2}} \left[ E_{oj}^{2} + H_{oj}^{2} + \sum_{m} \left( E_{oi} E_{om} + H_{sj} + H_{om} \right) \cos 2\pi \left[ \left( v_{j} - v_{m} \right) t - \frac{n_{i} v_{j} - n_{m} v_{m}}{c} \right] \right\}, \\ &= \frac{n_{i} v_{j} - n_{m} v_{m}}{c} \right] \right\}. \end{split}$$

Pour la densité partielle du nombre de photons de fréquence  $v_i$  on doit poser:

$$N_{cj} = \varkappa \left\{ E_{oj}^{2} + H_{oj}^{2} + \sum_{m} (E_{oj} E_{om} + H_{cj} H_{om}) \cos 2\pi \left[ (v_{j} - v_{m}) t - \frac{n_{j} v_{j} - n_{m} v_{m}}{c} \right] \right\}.$$

Il suit de ces expressions que s'il y a plusieurs sortes de photons de fréquences différentes, la densité partielle  $N_{oj}$  de chaque sorte de photons dépend des composantes des champs des photons étrangers et elle est une fonction périodique du temps et dans l'espace.

Manuscrit reçu le 8 juin 1931.

S. E. Szczeniowski i L. Infeld.

### O wpływie chmury elektronowej na strukturę fali de Broglie'a').

The influence of space charge on the structure of de Broglie waves.

Summary.

The present paper endeavors to ascertain the eventual influence of the space charge due to the electrons themselves upon the structure of a plane de Broglie wave.

The potential  $\Phi$  of the space charge can be computed by means of the Poisson equation which in the one-dimensional case considered here takes the form

$$\frac{d^2 \Phi}{d x^2} = 4 \pi \varrho = \frac{4 \pi j}{v}.$$
 (1)

In the above equation v stands for the absolute value of the space charge density, j for the electron current density and v for the electron velocity, which is given by the equation

$$\frac{l}{2} m_{\theta} v_{\theta}^{2} \longrightarrow \frac{I}{2} m_{\theta} v^{2} = -\varepsilon \boldsymbol{\Psi}.$$
(2)

We will assume that the electrons are moving freely in the space

$$d \leq x \leq + d \tag{3}$$

and that for  $x = \pm d$ 

$$\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{o}. \tag{4}$$

In the experiments on the diffraction of electron beams this corresponds to the beam going through the field free space between the slit, which the electrons are leaving with the velocity  $v_0$ , and the surface of the diffracting crystal.

1) Obszerniejszy tekst angielski tej pracy ukaże się w Bull. Acad. Pol.

To simplify the calculations it will be assumed that

$$\frac{v_{\phi} - v}{v_{\phi}} \langle \langle I \rangle$$
(5)

which is true for most experimental cases. Under this assumption the equation (1) takes the form

$$\frac{d^2 \Phi}{d x^2} = 4\pi \varrho_0 \left( I - \frac{e \Phi}{m_0 v_0^2} \right); \quad \varrho_0 = \frac{i}{v_0}$$
(6)

A sufficiently approximate solution of this equation for

$$d \ll \frac{v_o}{z} \sqrt{\frac{m_o}{\pi \varrho_o e}}$$
(7)

(which is equivalent to (5)), is

$$\Phi = 2\pi \varrho_0 x^2 - 2\pi \varrho_0 d^2. \tag{8}$$

On the whole, the inequality (7) is true for the experiments on the diffraction of electrons. As an example we can take the data from a paper of Davisson and Germer<sup>1</sup>)

$$j = \frac{I}{s} = \frac{I0^{-6}}{I0^{-2}} = I0^{-4} \frac{A}{cm^2}$$

$$2d = 0.7 \text{ cm},$$

$$v = I0^9 \text{ cm/sek}.$$
(9)

(I intensity of the electron current, s the area of the slit). We find

$$o,35 = d \left< \left< \frac{\pi_0}{2} \right> \sqrt{\frac{m_0}{\pi \varrho_0 e}} \ge 25.$$
 (10)

The Schrödinger equation which takes into account the influence of the space charge is

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} \left(E - 2\pi \varrho_0 e d^2 + 2\pi \varrho_0 e x^2\right) \psi = 0. \tag{II}$$

The exact solution of this equation can be expressed by means of the confluent hypergeometric (or parabolic cylinder) functions. An approximate solution consistent with the inequalities (5) or (7) is given by:

$$\psi = e^{-i\left(\frac{B^2\pi^3}{24A} + A\pi\right)} A = \frac{2\pi}{h} \left| \frac{2m_0 \left(E - 2\pi g_0 e d^2\right)}{2m_0 \left(E - 2\pi g_0 e d^2\right)} \right|_{\frac{B^2}{4}} = \frac{16\pi^3 g_0 e m_0}{h^2} \right|$$
(12)

1) L. H. Davisson and C. Germer: Phys. Rev. 30, 705, 1927.

The complete wave function u which corresponds to the equation (II) is therefore

$$u = \psi e^{i 2\pi \eta t} = e^{-i \frac{B^2 x^3}{24A}} e^{+i \left\{\frac{2\pi}{\hbar} (E - \Delta E) t - Ax\right\}}$$
(13)

where

$$\Delta E = 2\pi v_0 \, e d^2 \, . \tag{14}$$

I. The equation (13) indicates that the influence of space charge causes a decrease of energy of the electron, *i.e.* an increase of the wavelength of the corresponding de Broglie wave. On the other hand, as the refractive index of crystals for the de Broglie waves is larger than unity, the electron wave going through a crystal undergoes a decrease of the length of wave. The wavelength of the undisturbed electron wave is

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} ; \qquad (15)$$

let  $\overline{\lambda} - \lambda$  be the change due to the influence of space charge and  $\varDelta$  the resultant length of wave in the crystal. Then

$$\frac{\lambda}{\lambda} = I = \frac{\Delta E}{2E} = \frac{2 \tau j e d^2}{m_0 v_0} , \qquad | \qquad (16)$$

$$n = \frac{\lambda}{A} = I + \frac{K - \Delta E}{2E} , \qquad | \qquad | \qquad (16)$$

where n is the experimentally observed value of the refractive index and K the additional potential energy of electron in crystal.

On the whole  $\triangle E$  is small compared with K. However, K is a constant, whereas  $\triangle E$  increases with the intensity of electron current, the distance traversed through the space charge and the inverse of the velocity of the electrons. It is therefore possible in some (on the whole exceptional) cases, that  $\triangle E$  can become to be comparable with K. A further decrease of energy of the electrons can therefore cause a decrease (instead of an increase) of the observed refractive index which would mean something like of anomalous dispersion. Davisson and Germer in one of their experiments on the diffraction of electrons<sup>1</sup>) have observed an analogous case for electrons of comparatively small velocity. It is clear that special experiments would be needed to show that the suggested explanation of the anomalous dispersion of electron waves

<sup>1)</sup> L. H. Davisson and C. Germer: Proc. Nat. Acad. 14, 619, 1928.

S E SZCZENIOWSKI I L. INFELD

is true. The experiments of Davisson and Germer give only some indication that this might be possible.

2. Instead of a plane wave as in the case of undisturbed problem we get a wave with a group structure. Let  $\Delta x_0$  designate the length of the group in the neighborhood of  $x_0$ . We find:

$$\Delta x_{\theta} = \frac{8\pi A}{B^2 x_{\theta}^2} \quad . \tag{17}$$

For x = d, that is in the immediate neighborhood of the crystal surface, the length of the group becomes

$$\Delta x_d = \frac{8\pi A}{B^2 d^2} .$$
 (18)

The existence of this group structure causes a diffuseness of the diffracted beams, which is measured by the ratio  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ . It can be shown that

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^{2}} \Delta x_{i} \cong I \tag{10}$$

and therefore

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{\Delta x_{d}} = \frac{4\pi j c d^{2}}{m_{0} v^{2}} = \frac{E}{E} = \frac{2(\lambda - \lambda)}{\lambda}.$$
 (20)

We see that both the widening of the diffracted electron beam and the shift to the longer wavelengths caused by the space charge are of the same order of magnitude. The computation of the value of  $\frac{\Delta I}{A}$  on the basis of above cited experimental data of D a v i s s o n and G e r m e r leads to the value 10<sup>-4</sup>. The observed value 0,07 was incomparably larger. It follows that in this case the influence of both the space charge and the crystal de not suffice to explain the observed width of the diffracted electron beams<sup>1</sup>). Nevertheless, the influence of space charge could become quite marked for larger values of the intensity of electron beam and greater length of the field free space traversed by the electrons. as is the case in some of the experiments on the diffraction of electrons.

Luow, Institute of Theoretical Physics of the University.

Received 23 June 1931.

40

<sup>1)</sup> L. Infeld, Bull. Acad. Pol. March. 1931.

#### O WPLYWIE CHMURY ELEKTR. NA STRUKT. FALI DE BROGLIE A 41

§ 1. Z równania Schrodingera

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E - V) \ \psi = 0, \tag{I}$$

otrzymujemy w przypadku najprostszym

$$V=0,$$

funkcję falową, odpowiadającą elektronom poruszającym się ruchem jednostajnym, w kierunku osi x, z prędkością

$$v_0 = \sqrt{\frac{2E}{m_0}},$$

Zakładając V = o, zaniedbujemy tem samem działanie ładunków przestrzennych, tworzących się w przestrzeni wolnej od działania pól zewnętrznych. Praca niniejsza usiłuje dać odpowiedź na pytanie, czy i w jakim stopniu działania tych ładunków przestrzennych wpłyną na strukturę fali de Broglie'a.

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi \varrho, \qquad (2)$$

jeżeli przez  $\varrho$  oznaczamy b e z w z g l ę d n ą wartość gęstości ladunków przestrzennych. Zakładając zależność  $\Phi$  oraz  $\varrho$  jedynie od x (jeżeli prędkość elektronów skierowana jest wzdłuż osi x), otrzymujemy z (2):

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = 4\pi \psi = 4\pi \frac{j}{v} \,. \tag{3}$$

W równaniu ostatniem oznaczono przez j gęstość prądu elektronowego, przez v prędkość elektronów (obydwie wielkości zależne tylko od x). Pomiędzy prędkością  $v_{\theta}$ , a prędkością w danym punkcie, zachodzi związek:

$$\frac{I}{2}m_{g}v_{0}^{2} - \frac{I}{2}m_{0}v^{2} = -e\Psi.$$
 (4)

(e jest bezwzględną wartością ładunku elektronowego).

Z równań (3) i (4) znajdujemy pod warunkiem 
$$\frac{v_0 - v}{v_0} \ll I$$
:

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = 4\pi \epsilon_0 \left( x - \frac{\epsilon \Phi}{m_0 v_0^2} \right); \qquad \epsilon_0 = \frac{j}{v_0}. \tag{5}$$

Calkę ogólną tego równania stanowi wyrażenie:

$$\mathbf{a} = \frac{m_a v_g^2}{c} + a \sin \frac{2}{v_a} \sqrt{\frac{\pi v_a e}{m_b}} x + b \cos \frac{2}{v_g} \sqrt{\frac{\pi v_g e}{m_a}} x.$$
(6)

Zarówno równanie (5), jak i wyrażenie (6), określone są dla wszystkich wartości na x, spełniających nierówność

$$-d \leq x \leq d. \tag{7}$$

Przez 2d oznaczamy odległość pomiędzy powierzchniami, ograniczającemi przestrzeń wolną od działania pól zewnętrznych, t. j. pomiędzy szczeliną, którą opuszczają elektrony z prędkością  $v_0$ , a powierzchnią kryształu. Zakładamy, że

$$d \ll \frac{v_0}{2} \sqrt{\frac{m_0}{\pi \, \varrho_0 \, e}}.$$
(8)

Rozważania następne odnosić się będą tylko do wypadków, dla których nierówność powyższa jest spełniona.

W doświadczeniach nad ugięciem elektronów jest istotnie nierówność (8) naogół spełniona. Podajmy dla przykładu dane zaczerpnięte z pracy Davissona i Germera:<sup>1</sup>)

$$j = \frac{I}{s} = \frac{I0^{-6}}{I0^{-2}} = I0^{-4} \frac{A}{cm^2}$$

$$2d = 0.7 \text{ cm}$$

$$v = I0^{a} \frac{cm}{sck} \cdot$$
(9)

(I = natężenie prądu elektronowego, s = powierzchnia szczeliny).Mamy w tym wypadku:

$$0,35 = d \langle \langle \frac{v_0}{2} \sqrt{\frac{m_0}{\pi \varrho_0 e}} \underset{e}{\sim} 25$$
(10)

Rozwińmy wyrażenie (6) na szereg. Ze względu na (8) uwzględniamy tylko dwa pierwsze wyrazy w rozwinięciu funkcyj sin i cos. W wypadku przez nas rozpatrywanym, warunki graniczne są zupełnie określone i dane przez doświadczenie. Stałe dowolne a, b, wyznaczamy z warunku, by zarówno szczelina którą elektrony opuszczają, z prędkością  $v_0$  jak i powierzchnia kryształu, posiadały potencjał równy zeru, t. zn., by

$$\Phi = o, \text{ dla } x = +d. \tag{II}$$

Wyrażenie

$$\Phi = 2\pi \varrho_0 x^2 - 2\pi \varrho_0 d^2 \tag{12}$$

jest przybliżonem rozwiązaniem równania (5), spełniającem zadane warunki graniczne, pod warunkiem, że zachodzi nierówność (8).

1) L. H. Davisson and C. Germer: Phys. Rev. 30, 705, 1927.

§ 2. Równanie S c h r ō d i n g e r a, uwzględniające działanie chmury elektronowej, posiada postać następującą:

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} (E + e \Phi) \psi = 0.$$
 (13)

Po podstawieniu wyrażenia na  $\Phi$ , znajdujemy:

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} \left( E - 2 \pi \varrho_0 e d^2 + 2 \pi \varrho_0 e x^2 \right) \psi = 0.$$
 (14)

Równanie powyższe określone jest tylko dla x zawartego w granicach (-d, +d). Napiszemy (14) w postaci:

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{8 a^2 m_0}{h^2} (E - \triangle E + 2 \pi e_0 e x^2) \psi = 0, \qquad (15)$$

gdzie

$$\Delta E = 2 \pi \varrho_0 e d^2. \tag{16}$$

Wnioskujemy z ostatnich dwóch równań, że działanie chmury elektronowej ujawni się wzmniejszeniu częstości, a więc w przesuni ęci u fali w kierunku większych długości. Kryształ i chmura elektronowa przesuwają falę w kierunkach przeciwnych; kryształ w kierunku fal krótszych, chmura elektronowa w kierunku fal dłuższych. Oznaczamy przez  $\lambda$  długość fali, odpowiadającą prędkości  $v_0$  elektronów  $(\lambda = \frac{h}{m_0 v})$ , przez  $\overline{\lambda} - \lambda$  przesunięcie dokonane działaniem chmury elektronowej, a wreszcie przez  $\mathcal{A}$  zaobserwowaną długość fali, a więc uzyskaną po uwzględnieniu zarówno działania kryształu, jak i chmury elektronowej. Mamy wówczas:

$$\frac{\lambda}{\lambda} - I = \frac{\Delta}{2E} \frac{E}{E} = \frac{2\pi j e d^2}{m_0 v_0^3},\tag{17}$$

$$n = \frac{\lambda}{A} = I + \frac{K - \triangle E}{2E}, \tag{18}$$

jeżeli przez n oznaczymy w y p a d k o w y spółczynnik załamania, a przez K dodatkowy potencjał siatki krystalicznej.

 $\triangle E$  jest naogół małe w stosunku do K. Potencjał K jest jednakże stały, a  $\triangle E$  rośnie, gdy maleje prędkość elektronów, oraz gdy rośnie natężenie prądu i długość drogi przebytej przez elektron poprzez chmurę elektronową.  $\triangle E$  może więc w pewnych (naogół wyjątkowych) wypadkach być tego samego rzędu co K. Dalsze przejście do mniejszych prędkości spowodować może zjawisko dyspersji anomalnej. Istotnie Davisson i Germerstwierdzili<sup>1</sup>) w jednej z prac swych analogiczne zjawisko, zachodzące dla małych stosunkowo prędkości elektronów. Jasną jest rzeczą, że ewentualne potwierdzenie uzyskanych tutaj wniosków wymagałoby specjalnych doświadczeń. Doświadczenia Davissona i Germera dają (nikłą zresztą) wskazówkę, że efekt tego rodzaju jest możliwy.

§ 3. Przechodzimy do rozwiązania równania (15). Napiszmy je w formie:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + (A^2 + \frac{B^2}{4} x^2) \psi = 0, \qquad (19)$$

gdzie

$$A^{2} = \frac{8 a^{2} m_{o}}{h^{2}} \left( E - 2\pi \varrho_{o} e d^{2} \right),$$

$$\frac{B^{2}}{4} = \frac{16\pi^{3} \varrho_{o} e m_{o}}{h^{2}}.$$
(20)

Podstawiając

$$z = V - i Bx, \ z k = \frac{A}{B} i. \tag{21}$$

otrzymujemy:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + (2k - \frac{z^2}{4}) \psi = 0.$$
(22)

Rozwiązanie równań (22) możemy napisać explicite za pośrednictwem zwyrodniałych szeregów hypergeometrycznych:<sup>2</sup>)

$$\psi = az^{-\frac{1}{2}} M_{k,-\frac{1}{4}} \left( \frac{1}{2} z^2 \right) + b z^{-\frac{1}{2}} M_{k,\frac{1}{4}} \left( \frac{1}{2} z^2 \right) .$$
 (23)

gdzie  $M_{m}$  jest określone przez:

$$M_{k,m}(y) = y \xrightarrow{\frac{1}{2} + m} - \frac{1}{2}y \times \left\{ I + \frac{\frac{1}{2} + m - k}{I!(2m+1)}y + \frac{(\frac{1}{2} + m - k)(\frac{3}{2} + m - k)}{2!(2m+1)(2m+2)}y^{2} + \cdots \right\}$$
(24)

Uzyskana tutaj funkcja  $\psi$  posiada postać zawiłą, utrudniającą wyciągnięcie dalszych wniosków fizykalnych. Możemy jednakże w prosty sposób zorjentować się w charakterze rozwiązania równania (19). Napiszmy w tym celu raz jeszcze równanie (19) w formie:

<sup>1)</sup> L. H. Davisson and C. Germer: Proc. Nat. Acad. 619, 1928.

<sup>2)</sup> Whittaker and Watson: Modern Analysis, 1920, 336.

$$\frac{A^2 \psi}{dx^2} + A^2 \left( I + \lambda x^2 \right) \psi = 0,$$

$$B^2 \qquad (25)$$

gdzie

Podstawiamy

 $\lambda = \frac{2}{4 A^2}.$   $\psi = e^{-iAx + \lambda g}, \qquad (26)$ 

zakładając, że A jest bardzo duże, oraz  $\lambda \leqslant I$ . W pierwszem przybliżeniu znajdujemy:

$$\varphi = -\frac{i x^3}{6} A, \qquad (27)$$

a więc

$$\psi = e^{-i\left(Ax + \frac{B^2}{24A}x^3\right)}$$
(28)

a stąd funkcja falowa

$$u = \psi e^{i 2\pi \psi t} = e^{-\frac{i B^2 x^3}{24A}} e^{+i \left\{\frac{2t}{h} (E - \triangle E) t - Ax\right\}}.$$
 (29)

W miejsce fali płaskiej, jak w przypadku zagadnienia niezakłóconego, uzyskujemy falę o strukturze grupowej. Oznaczmy przez  $\Delta x_{\theta}$  rozmiary grupy utworzonej w sąsiedztwie punktu  $x_{\theta}$ . Znajdujemy:

$$\Delta x_{\theta} = \frac{8\pi A}{B^2 x_{\theta}^2} \,. \tag{30}$$

W sąsiedztwie kryształu, a więc dla x = d, wyniosą rozmiary grupy:

$$\Delta x_d = \frac{8\pi A}{B^2 d^2}$$
 (31)

Istnienie tych grup spowoduje rozszerzenie linij ugięcia. Miarą tego rozszerzenia jest stosunek  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ . Pomiędzy  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ , a  $\Delta x_d$ , zachodzi związek:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda^2} \Delta x_d = I, \qquad (32)$$

a więc:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{\Delta x_d} = \frac{4\pi j \ e \ d^2}{m_0 \ v^3} = \frac{\Delta E}{E} - \frac{2 \ (\lambda - \lambda)}{\lambda}$$
(33)

Zarówno uzyskane tutaj rozmycie linij, jak i przesunięcie w kierunku fal dłuższych, wywołane działaniem chmury elektronowej, są tego s a m e g o r z ę d u. Obliczając dla przykładu na podstawie danych wypisanych w § 1 stosunek  $\Delta^{*}$  znajdujemy, że jest on rzędu 10<sup>-4</sup>. Rozmycie z a o b s e r w o w a n e wynosiło w tym wypadku bezporównania więcej, a mianowicie 0,07. Zarówno działanie chmury elektronowej, jak i działanie kryształu, n i e tłumaczą nam wielkiego stosunkowo rozmycia linij ugięcia fali elektronowej.<sup>3</sup>

Lwów, Instytut Fizyki Teoretycznej U. J. K.

Rękopis otrzymany dn. 23 czerwca, 1931.

<sup>1</sup>) L. Infeld: Bull. Acad. Pol., Mars 1931.

Józej Mazur.

## O zależności stałej dielektrycznej dwusiarczku węgla od temperatury.

Variation avec la température de la constante diélectrique du sulfure de carbone.

Sommaire.

Les mesures de M. H. Is n a r d i <sup>1</sup>) ont montré que la constante diélectrique du sulfure de carbone liquide croît presque linéairement lorsque la température baisse, atteint son maximum à  $-90^{0}$ , puis décroît également linéairement. M. Is n a r d i n'a pas suivi de plus près (probablement à cause de la trop faible sensibilité de son appareil) ce qui se passe dans les environs du point de solidification de sa préparation; ce travail ne nous permet donc pas de préciser quoi que ce soit au sujet de la constante diélectrique au point de fusion du sulfure de carbone.

Etant donné que le point  $-90^{\circ}$  est trop éloigné du point de fusion et vu une certaine analogie avec le trajet de la courbe représentant la variation de la constante diélectrique de l'éther éthylique, on pouvait supposer qu'au point  $-II2^{\circ}$  (point de fusion) la valeur de la constante diélectrique présentera une discontinuité ou bien atteindra un autre maximum.

Les mesures que j'ai effectuées ont pleinement confirmé cette hypothèse.

J'ai étudié le phénomène en question en appliquant la méthode des battements d'oscillations électriques de haute fréquence de MM. M. W o l fk e et W. H. K e e s o m<sup>2</sup>) que j'ai déjà appliquée en étudiant l'éther éthylique et la nitrobenzine<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

<sup>2)</sup> M. Wolfke et W. H. Keesom, Comm. Leiden, 190a.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) J. Mazur, Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 181, 1931.

La présente étude a montré que la constante diélectrique du sulfure de carbone, purifié très soigneusement (au moyen de méthodes décrites antérieurement) croît presque linéairement à partir de la valeur 2,630 à 20,007<sup>0</sup> jusqu'à 2,936 à  $-90^{0}$ , où elle atteint son maximum observé déjà par M. H. Isnardi<sup>1</sup>).

A partir de  $-90^{\circ}$  elle decroît lentement, puis accomplit à  $-112^{\circ}$ un saut prononcé et tend finalement vers une certaine valeur fixe limite.

Le texte polonais contient les tableaux des valeurs de la constante diélectrique en fonction de la température, ainsi que la courbe qui représente ces variations dans l'intervalle de températures de  $-II2^{\circ}à -84^{\circ}$ .

Comme la variation de la constante diélectrique du sulfure de carbone avec la température est tout à fait insignifiante en comparaison avec celle de l'éther éthylique et de la nitrobenzine, il n'est pas étonnant que M. H. Isnardi qui appliquait la méthode des résonances, donc une méthode moins sensible, n'a pas remarqué la discontinuité qui a lieu au point de fusion.

Je tiens à remercier cette fois aussi le Directeur du Laboratoire M. le Professeur Dr. M. Wolfke pour les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de mon travail.

Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 1 octobre 1931.

Stałą dielektryczną dwusiarczku węgla zajmowało się dotąd wielu fizyków <sup>2</sup>) prace ich jednak dotyczyły pomiarów wartości stałej dielektrycznej w temperaturze pokojowej; wyjątek stanowi H. I s n a r d i <sup>3</sup>), który postawił sobie zagadnienie nieco szerzej, a mianowicie mierzył stałą dielektryczną całego szeregu substancyj organicznych w zależności od temperatury. Z pomiarów I s n a r d i e g o okazało się, że stała dielektryczna ciekłego dwusiarczku węgla rośnie wraz ze spadkiem temperatury prawie linjowo, osiąga w punkcie —90° maximum, poczem maleje również linjowo. Autor nie uwzględnił należycie okolicy punktu zestalenia badanego preparatu, to też o zachowaniu się stałej dielektrycznej w punkcie topliwości dwusiarczku węgla nic konkretnego z pracy cytowanej powiedzieć nie można.

<sup>1)</sup> H. Isnardi, loc. cit.

<sup>2)</sup> W końcu niniejszego artykulu podano spis prac, poświęconych omawianemu zagadnieniu.

<sup>3)</sup> H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

Biorąc pod uwagę, że punkt -90° jest zbyt oddalony od punktu topliwości oraz kierując się pewną analogią do przebiegu wartości stałej dielektrycznej eteru etylowego 1), należało oczekiwać, że w punkcie topliwości (-112<sup>0</sup>) wartość stałej dielektrycznej dozna skoku. Pomiary moje to przypuszczenie w zupełności potwierdziły.

Badanie zależności stałej dielektrycznej dwusiarczku węgla od temperatury przeprowadzilem, stosując metodę dudnień drgań elektrycznych o wysokiej częstotliwości, która była użyta do pomiarów nad ciekłym helem przez M. Wolfkego i W. H. Keesoma<sup>2</sup>). Ponieważ zarówno aparatura, szczegóły pomiarów jak i metody oczyszczania chemicznego cieczy były już opublikowane w pracach poprzednich 3), ograniczę się przeto do podania rezultatów pomiarów.

Badania zatem wykazały, że stała dielektryczna dwusiarczku węgla, specjalnie chemicznie oczyszczanego, rośnie prawie linjowo od 2,630 przy +20°C do wartości 2,936 przy -90°, w którym to punkcie osiąga maximum, znalezione już przez H. Isnardiego.

Poczynając od -90° wartość stałej dielektrycznej spada powoli, by znowu w punkcie —112° wykazać wyraźny skok, wreszcie dąży do pewnej stałej wartości granicznej.



1) J. Mazur, Sprawozd. i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 181, 1931; Nature 126. 649, 1930.

2) M. Wolfkei W. H. Keesom, Proc. Acad. Amsterdam 31, 81, 1927; 31, 800, 1928; Sprawozd. T-wa Nauk. Warsz. Wydz. III, tom XX, 1928; Comm. Leiden Nr. 190a oraz 192a.

3) J. Mazur, loc. cit.

JÓZEF MAZUR

Tablica I.

Т	8	Т	٤	Т	E	Т	F
		0					
-115,341	2,810	89,001	2.933	-50,817	2.827	-13,189	2-722
-114.315	2.810		2,931		2.823	—I2.003	2.720
—113,617	2,810	-87.413	2.929	-48,519	2.821	-II.343	2.717
-113,268	2.810		2,920	-47,020	2.818	-I0.175	2.7I+
-112,246	2,813	85.415	2,923	-40,815	2,810	-9.523	2.712
	2,819	84.087	2,921	-45 317	2.812	-8,751	2.710
-111.893	2,818		2.917	-++ 299	2.809	-7 +35	2,700
-111.485	2.817		2.914	-43.185	2.806	-6,872	2.705
-111.215	2.816	S0.412	2.0093	-42,326	2.803	-5,123	2.600
-110.789	2.814	-79.312	2,906	-41.387	2,801	-+.326	2.698
—110,009	2,813	-78,820	2.905	-40.295	2.798	-3.187	2,694
-109.565	2.812	76.275	2,898	-39,369	2.795	-2.627	2.693
-108.785	2.811	-75.128	2,895	-38.875	2.794	-1.090	2.680
-107.312	2.811	-74.351	2.892	37.499	2.790	-0,326	2.687
-106.417	2.814	-73 654	2.891	-36,665	2.788	-0.299	2.685
-105.931	2.815	-72 348	2.887	35.219	2.784	1.495	2.6814
-104.316	2,822	71,553	2.885	-34.296	2.781	2.316	2.679
—103,851	2.824	-70.279	2.881	-33.198	2.778	3.27I	2.677
	2.832	-69.419	2.870	-32.216	2.775	+.556	2.673
-101,854	2.836	-68.567	2.876	-31.408	2,773	5.913	2.669
-101.326	2,839	-67.434	2.873	30,007	2.769	7,213	2,666
-100,659	2.844	-66.219	2.870	29,085	2.767	8,671	2,662
-100,312	2,847	-65.208	2,867		2.765	0.327	2.660
	2.852	-64.375	2.865	-27,267	2.761	10,187	2 657
08.855	2,857	-63.219	2,862	26,299	2.759	11.383	2.654
98.155	2.862	62.656	2 860	25.487	2.757	12.407	2.651
-97.318	2,869	-61.870	2.858	-24.030	2 753	13.123	2.640
96.587	2,875	60.354	2.854	-23.518	2.75I	14.227	2.646
95-423	2.885	59.293	2.851	- 22.267	2 748	15.180	2 643
-04.187	2,896		2.847	-21.787	2.746	16.332	2.640
-93.295	2.904	-57.851	2.847	20,393	2,742	17.483	2 637
-02.887	2,008	-56,315	2.842	-10.516	2.740	18,969	2,633
-91,386	2,024	-55.856	2.811	-18,413	2 737	10.516	2.631
90.693	2,032	-54.312	2.837	-17.005	2.733	20,007	2,630
	2,036	-53.652	2.835	-16.251	2,731		
	2.034	-52,751	2.832	-15.723	2.720		
80.312	2.034	51.230	2.825	-14.367	2.726		

Tablica I zawiera wyniki pomiarów wartości stalej dielektrycznej w obszarze temperatur od —115,341° do 20,007°; krzywa rys. 1) daje obraz przebiegu wartości stalej dielektrycznej dwusiarczku wegla w granicach —115° do —84°C.

Widzimy zatem, że maximum wartości stałej dielektrycznej przy – 90° leży wyraźnie w fazie ciekłej.

Pragnę i na tem miejscu wyrazić serdeczne podziękowanie Kierownikowi Zakładu p. prof. Drowi M. Wolfkemu za liczne i cenne rady podczas wykonywania niniejszej pracy.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Literatura.

- 1. J. Hopkinson, Phil. Trans. 172, 11. 355. 1881.
- 2. A. Francke, Wied. Ann. 50, 163, 1893.
- 3. P. Drude, ZS, f. phys. Chem. 23, 267, 1897; Wied. Ann. 64, 131, 1898; Ann. d. Phys. 8, 336, 1902.
- 4. K. Tangl, Ann. d. Phys. 10, 748, 1903: Ann. d. Phys. 23, 559 1907 oraz 26 59, 1908.
- 5. J. Zahni J. Miles, Phys. Rev. 32, 497, 1928.
- 6. Y. Matsuike, Proc. Imp. Acad. Tokyo 5, 29-31, Nr. 1, 1929.

Rekopis otrzymany dnia 1 października 1931.



Józef Mazur.

## Zależność gęstości dwusiarczku węgla i nitrobenzolu od temperatury.

Sur la variation avec la température de la densité du sulfure de carbone et de la nitrobenzine.

Sommaire.

Comme continuation de mes travaux précédents sur la nitrobenzine et le sulfure de carbone effectuées dans le I-er Laboratoire de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie<sup>1</sup>), j'ai entrepris une recherche sur la variation de la densité de ces substances avec la température, en appliquant la méthode de MM. H. Kamerlingh Onnes et I. D. A. Boks<sup>2</sup>).

Les mesures de la densité tant de la nitrobenzine que du sulfure de carbone ont été le sujet de recherches de nombreux physiciens et chimistes<sup>3</sup>), cependant s'agissait-il, le plus souvent, de déterminer la densité à une température donnée pour des buts de laboratoire, d'autre part la pureté des préparations employées n'était pas toujours suffisante.

La nitrobenzine dont je me servais (obtenue du benzène cristallin) et le sulfure de carbone "pro analysi" ont été soumis à une purification chimique très soignée d'après les méthodes les plus récentes citées dans les publications antérieures <sup>4</sup>).

La nitrobenzine, produit définitif, à été recueillie dans des ampoules en verre brun foncé qu'on scellait au chalumeau et qu'on conservait dans l'obscurité dans un endroit où il faisait suffisamment frais; par contre

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) J. Mazur. Nature 126, 993, 1930; Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V. 181, 1931; M. Wolfke and J. Mazur. Nature 127, 741, 1931; 127, 926, 1931.

<sup>2)</sup> Comm. Leiden Nr. 170b.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) La littérature complète concernant les mesures de la densité de la nitrobenzine et du sulfure de carbone se trouve à la fin du présent travail.

<sup>4)</sup> J. Mazur, loc. cit.

le sulfure de carbone, après avoir été définitivement purifié, était immédiatement employé pour les mesures, afin d'éviter la décomposition de cette substance qui, comme on le sait bien, n'est pas très stable.

L'appareillage en quartz que j'ai employé pour les mesures était celui dont je me suis servi pour la détermination de la densité de l'éther éthylique<sup>1</sup>); je m'abstiens donc d'en donner une description détaillée.

Je déterminais la température à  $0,003^{\circ}C$  près; on pouvait faire la lecture de la position du ménisque au moyen d'un cathétomètre avec une précision de 0,2 mm, ce qui correspond à une différence de volume de 1,5 mm<sup>3</sup>; en tenant compte du volume du réservoir du dilatomètre, on trouve que l'erreur relative de la détermination du volume était d'environ  $0,1^{\circ}_{/(0)}$ . On déterminait la masse des substances étudiées à 0,0001 g près; il en résulte que, vu la précision avec laquelle on déterminait le volume, la densité pouvait être calculée avec une précision garantissant l'exactitude de la quatrième et même de la cinquième décimale.

J'employais comme liquide réfrigérant un mélange d'éther éthylique et d'alcool éthylique, le rapport des masses de ces corps étant convenablement choisi et les corps eux-mêmes complètement déshydratés; ce mélange ne se troublait pas lorsque la température baissait, en même temps le mouvement de l'agitateur n'était pas entravé, même à  $-120^{\circ}C$ .

J'ai montré dans un des travaux antérieurs que dans le voisinage de 9°C la constante diélectrique de la nitrobenzine accuse une discontinuité<sup>2</sup>); de nombreux autres ont erronément qualifié ce point comme point de fusion<sup>3</sup>). Quant au sulfure de carbone, les mesures de M. H. I sn a r d i<sup>4</sup>) ont montré que la constante diélectrique de cette substance croît à mesure que la température baisse et qu'elle atteint sa valeur maximum dans le voisinage de — 90°C, après quoi elle diminue; comme le point —90° est assez éloigné du point de fusion (—112°C), l'hypothèse s'impose qu'on doit s'attendre, en ce point aussi, à des variations d'autres propriétés physiques, telles que la densité, l'indice de réfraction de la lumière etc.

Lorsque le mélange réfrigérant avait atteint une température définie  $(-II5^{\circ}C \text{ pour le sulfure de carbone et } 3^{\circ}C \text{ pour la nitrobenzine}) \text{ on arrê$ tait la marche du refroidissement, le mouvement de l'agitateur restantininterrompu, après quoi sous l'influence de la chaleur du milieu ambiant la température commencait à montrer lentement (de I<sup>o</sup>C par heureenviron); on commençait les mesures seulement lorsque la température

<sup>1)</sup> J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 349, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) J. Mazur, loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Cf. Landolt-Bornstein, Tabellen.

<sup>4)</sup> H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

de la masse entière de la substance réfrigérante était stabilisée, c'est-à-dire lorsque les deux thermomètres à résistance en platine (placés à des profondeurs différentes) n'accusaient plus de différences de température appréciables. Les resultats des mesures se trouvent dans le texte polonais dans les tableaux qui lui sont annexés (on a tenu compte dans les calculs de la dilatation du quartz et de l'influence, d'ailleurs minime, de la variation de la pression de la vapeur saturante); ils sont aussi représentés par les graphiques dans les limites de  $-70^{\circ} C$  à  $-112^{\circ} C$  pour le sulfure de carbone et de  $5,5^{\circ}C$  à  $30^{\circ} C$  pour la nitrobenzine.

Les données numériques ainsi que le trajet de la courbe pour la nitrobenzine font voir que la densité de cette substance croît à partir de valeur 1,1925 à 30,01° jusqu'à la valeur 1,2145 à 9,598°; à partir de cette température l'accroissement continue, mais il est beaucoup plus rapide; dans le voisinage du point de solidification (à 5,6° environ) la densité atteint la valeur de 1,2475.

Dans le présent travail j'ai constaté que le point de fusion de la nitrobenzine purifiée chimiquement d'une manière spéciale avec le plus grand soin, se trouve près de  $5,5^{\circ}C$ ; à la température de  $5,6^{\circ}C$  la nitrobenzine est liquide.

Le trajet de la courbe qui exprime la variation de la densité de la nitrobenzine avec la température fait voir qu'au point  $9,5^{\circ}C$  se trouve une inflexion incontestable; la constante diélectrique accuse à la même température un saut brusque.

Quant au sulfure de carbone, nous remarquons qu'à mesure que la température baisse, la densité croît et que cet accroissement est linéaire, à partir de la valeur 1,2627 à  $20,003^{\circ}$  jusqu'à 1,4355 à  $-90,380^{\circ}$ .

Au point  $-90,380^{\circ}$  l'accroissement de la densité continue, la température baissant toujours, mais il devient beaucoup plus rapide; enfin; dans le voisinage du point de solidification ( $-112^{\circ}C$ ) la densité atteint une valeur de 1,4751. Le trajet de la courbe de la densité du sulfure de carbone nous fait voir qu'il y a, au voisinage du point  $-90^{\circ}$ , une inflexion bien prononcée (c'est le point dans lequel, d'après le travail de M. H. I s n a r d i, la constante diélectrique atteint la valeur maximum.

Je saisis l'occasion pour remercier cordialement M. le Professeur Dr. M. Wolfke de m'avoir encouragé à entreprendre ce travail et non moins pour les précieux conseils et indications qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Varsovie, Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique.

Manuscrit reçu le 1 octobre 1931.

W związku z poprzedniemi pracami nad nitrobenzolem i dwusiarczkiem węgla, wykonanemi w Zakładzie Fizycznym I Politechniki Warszawskiej<sup>1</sup>), przeprowadziłem badania nad zależnością gęstości wymienionych substancyj od temperatury, stosując metodę H. Kamerlingh Onnes'a i I. D. Boks'a<sup>2</sup>).

Pomiary gęstości zarówno nitrobenzolu jak i dwusiarczku węgla były tematem prac wielu fizyków i chemików<sup>3</sup>), zazwyczaj jednak chodziło o podanie wartości gęstości przy określonej temperaturze, np. 20°Cdo celów laboratoryjnych, przyczem czystość chemiczna używanych preparatów naogół niezawsze była dostatecznie daleko posunięta.

Użyty przeze mnie nitrobenzol (z benzolu krystalicznego z firmy E. Merck'a i dwusiarczek węgla "pro analysi" z firmy Schering-Kahlbaum zostały poddane bardzo starannemu oczyszczaniu chemicznemu, według najnowszych metod, cytowanych w publikacjach poprzednich<sup>4</sup>); dla ilustracji przytoczę fakt, iż np. skłócanie dwusiarczku węgla na mieszadle mechanicznem ze specjalnie oczyszczaną rtęcią firmy E. Merck'a trwało około 180 godzin, odwadnianie zarówno nitrobenzolu jak i dwusiarczku węgla trwało po kilka tygodni; czystość ostatecznych produktów badano optycznie przy pomocy refraktometru Pulfricha — znajdując współczynnik załamania światła względem powietrza dla linij wodoru  $H_{\alpha}$  i  $H_{\beta}$  oraz dla linji sodu. Wartości uzyskane były najzupełniej zgodne z podanemi w tablicach Landolt'a i Börnstein'a.

Ostateczny produkt nitrobenzolu zbierano do ampułek z ciemno-brunatnego szkła, które zalutowywano i przechowywano w chłodnem miejscu w ciemności; dwusiarczek węgla natomiast niezwłocznie po ostatecznej fazie oczyszczania był użyty do pomiarów, chodziło bowiem o niedopuszczenie do rozkładu tego preparatu, który nie odznacza się zbytnią trwałością.

Aparatura kwarcowa, użyta do pomiarów, była ta sama, z której korzystałem przy wyznaczaniu gęstości eteru etylowego<sup>5</sup>), dlatego też szczegółowy jej opis tutaj pomijam.

Temperaturę wyznaczałem z dokładnością do  $0.003^{\circ}$  C, używając dwóch termometrów platynowych oporowych, umieszczonych na różnych głębokościach; opory mierzono metodą kompensacyjną.

4) J. Mazur, loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) J. Mazur. Nature 126, 993, 1930; Spr. i Pr. P. T. F., V, 181, 1931. M. Wolfke and J. Mazur, Nature 127, 741, 1931; 127, 926, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Comm. Leiden Nr. 170b.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Literatura, dotycząca pomiarów gęstości omawianych substancyj, została podana wyczerpująco w końcu niniejszej pracy.

<sup>5)</sup> J. Mazur: Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 349, 1931.

Polożenie menisku można było odczytać przy użyciu katetometru z dokładnością do 0,2 mm, co odpowiada zmianie objętości o 1,5 mm<sup>3</sup>, a po uwzględnieniu pojemności bańki dilatometru okazało się, że błąd względny w określeniu objętości wynosił około 0,1 ‰.

Masa badanych substancji była wyznaczana z dokładnością do 0,0001 g, co po uwzględnieniu określania objętości wykazuje, że gęstość można było obliczyć z dokładnością do czwartego, a nawet piątego znaku dziesiętnego.

Jako cieczy chłodzącej użyłem mieszaniny eteru etylowego i alkoholu etylowego, dobranych w odpowiednim stosunku i całkowicie odwodnionych; mieszanina ta nie mętniała przy spadku temperatury, umożliwiając jednocześnie ruch mieszadła nawet przy —120° C.

Temperatura	Gęstość	Temperatura	Gęstość
(		100 C	
0,427° C	1,2413	10,758° (	1,2130
7,055	1,2359	12,859	1,2105
7,149	I,2352	13,205	1,2097
7,156	I,235I	13,568	1,2096
7,414	1,2314	13,818	1,2095
7,713	I,2304	14,126	1,2092
8,543	I,2246	15,515	I,2076
8,891	I,222I	15,715	I,2075
8,929	1,2216	16,638	1,2063
9,018	1,2205	17,509	1,2057
9,124	1,2193	17,869	1,2050
9,177	1,2188	19,652	I,2033
9,255	1,2177	19,668	1,2032
9,396	1,2173	20,000	1,2030
9,598	1,2145	21,030	1,2017
9,720	I,212I	23,910	1,1989
9,914	1,2103	30,010	I,1925
10,159	I,2089		

Tablica I (nitrobenzol)

W jednej z prac poprzednich wykazałem, że stała dielektryczna nitrobenzolu w okolicy 9°C doznaje gwałtownego skoku<sup>1</sup>); punkt

1) J. Mazur, loc. cit.

ten przez wielu autorów był mylnie podawany jako punkt topliwości<sup>1</sup>).

Co się tyczy dwusiarczku węgla, to pomiary H. I s n a r d i ' e g o<sup>2</sup>) wykazały, że stała dielektryczna tej substancji rośnie ze spadkiem temperatury i osiąga maximum swej wartości w pobliżu —90°C, poczem stałe maleje; ponieważ punkt —90°C jest zbyt odległy od punktu topliwości (—112°C), nasunęło się przypuszczenie, że należy w nim oczekiwać zmian i innych własności fizycznych, jak gęstość, współczynnik załamania światła i t. p.



Po osiągnięciu przez mieszaninę chłodzącą określonej temperatury  $(-115^{\circ}C)$ w przypadku dwusiarczku węgla i  $3^{\circ}C$ w przypadku nitrobenzolu) przy ustawicznym ruchu mieszadła wstrzymywano dalszy proces ochładzania, poczem pod wpływem ciepła otoczenia następował powolny wzrost temperatury, wynoszący około  $1^{\circ}C$  na godzinę; wszelkie pomiary rozpoczynano dopiero wówczas, gdy temperatura w całej masie substancji chłodzącej była ustalona, t. j. gdy oba termometry platynowe nie wykazywały dostrzegalnych różnic temperatury.

Rezultaty pomiarów po uwzględnieniu rozszerzalności kwarcu i znikomego zresztą wpływu zmiany ciśnienia pary nasyconej są podane w załączonych tablicach, a następnie przedstawione na krzywych w obszarach od —70° do —112° dla dwusiarczku węgla i od 5,5° do 30° dla nitrobenzolu.

Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej (tablica I i rys. I) w przypadku nitrobenzolu widzimy, że

gęstość wymienionej substancji, począwszy od wartości 1,1925 przy 30,01° C rośnie linjowo do wartości 1,2145 przy 9,598° C, od którego to punktu temperatury rozpoczyna się dalszy wzrost, jednak bardziej gwałtowny; w sąsiedztwie punktu zestalenia gęstości osiąga wartość 1,2475.

- 1) Porównaj: Landolt-Börnstein, Tabellen.
- <sup>2</sup>) H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

W pracy tej stwierdziłem ponad wszelką wątpliwość, że punkt topliwości specjalnie starannie chemicznie oczyszczonego nitrobenzolu leży w pobliżu 5,5° C, a w temperaturze 5,6° C nitrobenzol jest wyraźnie płynny.

Z przebiegu krzywej, wyrażającej zależność gęstości nitrobenzolu od temperatury widzimy, że w punkcie  $9,5^{\circ}C$  mamy dla nitrobenzolu wyraźne

Temperatura	Gęstość	Temperatura	Gęstość
		9	
111,594°C	1,4748	83,919%	1,4253
-110,000	1,4730	-02,001	1,4237
-109,397	1,4707	02,572	1,4232
-100,213	1,4005	-01,592	1,4217
-107,001	1,4074	-00,005	1,4203
-100,071	1,4057		1,4199
-100,253	1,4049	79,201	1,4101
-105,599	1,4037	-/0,032	1,4101
-105,201	1,4030	-70,020	1,4143
-103,907	1,4007	/5,005	1,4120
-102,093	1,4507	-74,402	1,4100
-102,010	1,4502	-/2,459	1,4075
-101,901	1,4509	-70,005	1,4047
	1,4505	-00,209	1,4008
-100,904	1,4551	07,438	1,3990
-100,400	1,4541		1,3981
—100,199	I,4537	-05,418	I,3904
—99,384	1,4522	-03,905	I,3940
-99,097	1,4517	-02,517	1,3917
-97,303	1,4485	01,308	1,3898
—96,440	I,4407		1,3877
-94,411	I,4430	-59,481	I,3869
93,280	<b>I,44I</b> 9	-58,719	1,3860
-91,669	I,4379	—56,950	I,3834
90,380	1,4355	-53,742	1,3783
	1,4331	—52,853	I,3769
88,345	1,4322	51,709	1,3750
	1,4299	—50,483	1,3731
-86,193	1,4289	-49,318	1,3712
85,452	1,4277		1,3694
-84,555	1,4263	—47,326	1,3680

Tablica II. (dwusiarczek węgla).

#### JÓZEF MAZUR

Tablica II (c. d.).

Temperatura	Gęstość	Temperatura	Gęstość
0.000			
-45,896°C	1,3057	—I2,902°(	1,3140
-44,392	1,3633	10,318	1,3105
-43,824	1,3628	- 9,933	I,3099
-43,179	1,3618	- 8,437	1,3075
-41,782	1,3595	— 7,122	1,3054
—40,685	I,3577	— 6,359	I,3042
	1,3548	- 5,825	1,3035
-37,435	1,3525	- 4,316	1,3011
—36,215	1,3506	— 3,127	I,2992
—35,561	I,3499	2,581	1,2983
—34,658	I,3483	— I,793	I,2972
—33,596	I,3466	+ 1,854	1,2915
-32,418	I,3447	2,115	I,29II
—3 <b>1</b> ,575	I,3434	3,494	1,2889
-30,237	1,3412	5,713	1,2853
28,656	1,3387	6,851	1,2837
—27,II3	1,3363	8,216	1,2815
—26,299	I,3349	9,007	1,2803
-25,481	1,3336	9,851	1,2837
-24,963	I.3334	10,787	1,2765
-23,025	1,3303	II,253	1,2758
-22,408	1,3293	12,671	I,2735
—21,00б	1,3271	13,528	I,2733
—19,583	1,3248	I4,732	I,27I4
-18,439	1,3230	16,157	1,2692
—17,113	1,3208	17,843	1,2665
—16,481	1,3198	18,005	1,2662
-15,685	1,3189	19,239	1,2643
-I4,I25	1,3164	20,003	1,2627
—13,457	1,3153		

*przegięcie;* w tymże samym punkcie stała dielektryczna doznaje gwałtownego skoku, wreszcie w tejże temperaturze mamy przejście jednej modyfikacji ciekłej nitrobenzolu w drugą, również ciekłą <sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) M. Wolfke i J. Mazur, loc. cit.

W przypadku dwusiarczku węgla (tablica II) widzimy, że w miarę spadku temperatury gęstość rośnie linjowo, po czynając od wartości 1,2627 przy 20,003° C do 1,4355 przy — 90,380° C.

W punkcie  $-90,380^{\circ}C$  następuje dalszy wzrost gęstości wraz ze spadkiem temperatury, jednakże bardziej szybki, a w okolicy punktu zestalenia ( $-II2^{\circ}C$ ) gęstość osiąga wartość I,4751.

Z przebiegu krzywej gęstości dwusiarczku węgla (rys. 2) widzimy, że w pobliżu —90°C mamy wyraźne przegięcie; w tym samym punkcie, jak to wynika z pracy I s n a r d i ' e g o <sup>1</sup>), stała dielektryczna osiaga maximum; badania w tutejszym Zakładzie wykazały, że przy —90°C mamy wyraźny przystanek na krzywej ogrzewania, czyli dwusiarczek węgla przechodzi z jednej modyfikacji cieklej w drugą, również ciekłą <sup>2</sup>).

Pozwalam sobie i na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie Kierownikowi Zakładu P. Prof. Dr. M. Wolfkemu zarówno za zachętę do tej pracy jak i za liczne i cenne rady i wskazówki.



Rvs. 2.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

#### Literatura.

- 1. D. Tyrer, Jour. Chem. Soc. 105, 2534, 1914.
- 2. T. M. Lowry, Journ. Chem. Soc. 105, 81, 1914.
- 3. H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.
- J. Timmermans et F. Martin, Journ. Chim. Phys. 25, 411, 1928. Ref. Chem. Abstr. 22, 4024, 1928.

Rękopis otrzymany dnia 1 października 1931.

1) H. Isnardi, loc. cit.

2) M. Wolfke and J. Mazur, Nature 127, 926, 1931.



Mieczyslaw Wolfke i Józef Mazur.

### O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego dwusiarczku węgla.

Sur deux états différents du sulfure de carbone liquide.

Sommaire.

Les mesures de M. H. Isnardi<sup>1</sup>) ont montré que la constante diélectrique, fonction de la température, possède une discontinuité à  $-90^{\circ}$  C. Ce phénomène ainsi qu'un phénomène analogue pour l'éther éthylique se produit en un point assez éloigné du point de fusion ( $-112^{\circ}$ C); nous avons donc supposé qu'au point  $-90^{\circ}$ C pourrait se produire une transformation d'un état liquide en un autre état, également liquide.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la courbe d'échauffement d'une préparation de sulfure de carbone purifiée chimiquement d'une manière particulièrement soignée.

Le dispositif et la méthode des mesures ont déjà été décrites dans un travail sur la courbe d'échauffement de l'éther éthylique.<sup>2</sup>)

Nous avons refroidi le sulfure de carbone jusqu'à  $-93^{0}$  C au moyen de l'air liquide, ensuite, après avoir mis en circuit le galvanomètre d'une manière permanente, nous avons étudié en fonction du temps l'échauffement de la substance en question, isolée de toutes les influences extérieures. Les lectures étaient faites toutes les 10 secondes.

Les mesures qu'on a répétées cinq fois ont montré que, en effet, au point  $-90,03^{\circ}C$  un arrêt prononcé sur la courbe d'échauffement se produit. Les coefficients angulaires des courbes par rapport à l'axe du temps sont presque égaux, ce qui nous fait conclure que la chaleur spécifique ne subit pas de variation perceptible lors du passage par le point de transformation.

<sup>1)</sup> H. Isnardi, Phys. ZS., 22, 231, 1921.

<sup>2)</sup> M. Wolfke et J. Mazur, C. R. de Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 201, 1931.

MIECZYSLAW WOLFKE I JÓZEF MAZUR

Notons que l'existence de deux états liquides différents du sulfure de carbone a pu être observée visuellement pendant le refroidissement, car ces deux phases ne sont pas miscibles et permettent d'apercevoir une surface de séparation très prononcée; de même, lorsqu'on chauffe très lentement, sans agiter, on aperçoit distinctement la surface de séparation de deux états liquides; ce phenomène a lieu parce qu'au point de transformation l'indice de réfraction présente une brusque variation.

La chaleur de transformation, calculée approximativement d'après les courbes d'échauffement, est pour le sulfure de carbone  $0,04 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ ; elle est donc du même ordre de grandeur que la chaleur de transformation de l'hélium II en hélium I.<sup>1</sup>)

Pour établir plus exactement le type de la transformation, nous avons étudié la polarisation en fonction de la température, mettant à profit les mesures effectuées par un de nous<sup>2</sup>) de la constante diélectrique et de la densité du sulfure de carbone et en appliquant la formule de Clausius-Mossotti:

$$P = \frac{\varepsilon - \mathbf{I}}{\varepsilon + 2} \frac{\mathbf{I}}{D}.$$

Le calcul a montré que la polarisation du sulfure de carbone décroît linéairement à mesure que la température baisse, jusqu'à  $-90^{\circ}C$ ; à cette température se produit une chute brusque de la valeur de la polarisation.

Nous en concluons que la structure de la molécule du sulfure de carbone subit un changement pendant la transformation d'un état liquide en un autre état également liquide, ce qui est analogue aux phénomènes que présentent l'éther et la nitrobenzine et contraire à ce qui a lieu dans l'hélium.

Varsovie, Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique.

Manuscrit reçu le 22 octobre 1931.

Z pomiarów H. Isnardiego<sup>3</sup>) wynika, że stała dielektryczna dwusiarczku węgla doznaje w punkcie ---90° C nagłego skoku. Ponieważ zjawisko to, analogicznie jak dla eteru etylowego, zachodzi dla

<sup>1)</sup> M. Wolfke et W. H. Keesom, Comm. Leden, Nr. 190b.

<sup>2)</sup> J. Mazur, ce volume, p. 47

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) H. Isnardi, Phys. ZS. 22, 231, 1921.
dwusiarczku węgla w znacznej odległości od punktu topliwości (-112°C), powzieliśmy przypuszczenie, że w punkcie -90°C mamy przejście jednej modyfikacji cieklej w drugą również ciekłą. Dla sprawdzenia tego przypuszczenia przeprowadziliśmy badania nad krzywą ogrzewania specjalnie chemicznie oczyszczonego preparatu.

Aparatura i metoda pomiaru były już opisane w pracy dotyczącej krzywej ogrzewania eteru etylowego.<sup>1</sup>

Jako substancji ochładzającej używaliśmy cieklego powietrza, temperaturę wyznaczaliśmy co 10 sekund.

Po ochłodzeniu dwusiarczku wegla do -93°C wstrzymywano dopływ strumienia ciekłego powietrza i włączano galwanometr na stałe.

Pod wpływem ciepła otoczenia temperatura dwusiarczku węgla zaczęła powoli wzrastać; rozpiętość skali galwanometru pozwalała na nieprzerwane odczytanie obszaru 5<sup>°</sup>.

Wyniki pomiarów zebrane są w tablicy I oraz przedstawione na krzywej (rys. I).

#### Tablica I.

Czas	Wychylenie galwanometru	Czas	Wychylenie galwanometru
0 sek. 10 20 30 40 50 1 m 0	4970 4930 4900 4870 4840 4820 4785	2 m 0 sek. 2 10 2 20 2 30 2 40 2 50 3 0 3 10	4595 4570 4540 4510 4460 4435 4410 4375
I IO I 20 I 30 I 40 I 50	4750 4715 4690 4640 temperatura dwusiarczku 4640; wegla – oo°C	3 20 3 30 3 40 3 50 4 0	4330 4305 4250 4215 4190

#### Krzywa ogrzewania dwusiarczku wegla).

<sup>1</sup> M. Wolfke i J. Mazur, Sprawozd, i Prace P. T. F., V, 201 1933.



Pomiary powtórzone pięciokrotnie wykazały, że istotnie w punkcie —90° mamy wyraźny przystanek na krzywej ogrzewania, trwający w naszych warunkach doświadczenia ponad 10 sekund.

Kąty nachylenia krzywych względem osi czasu są prawie jednakowe, z czego wnosimy, że ciepło właściwe nie ulega dostrzegalnym zmianom przy przejściu jednej modyfikacji ciekłej dwusiarczku węgla w drugą również ciekłą.

Istnienie dwóch faz ciekłych dwusiarczku węgla można było wyraźnie zauważyć podczas procesu ostudzania, gdyż fazy te nie mieszają się i pozwalają stwierdzić ostro zaakcentowaną płaszczyznę graniczną; analogicznie przy nader powolnem ogrzewaniu bez mieszania występuje ostro płaszczyzna graniczna między dwiema modyfikacjami ciekłemi; zjawisko to powstaje dlatego, że w punkcie przemiany współczynnik załamania doznaje rownież skoku.

Ciepło przemiany, obliczone w przybliżeniu z krzywej ogrzewania, wynosi dla dwusiarczku węgla 0,04 kal/gram, jest zatem wielkością tego samego rzędu, co ciepło przemiany helu II w hel I.<sup>1</sup>) W celu bliższego wyjaśnienia typu przemiany zbadaliśmy zależność polaryzacji od temperatury, korzystając z pomiarów jednego z nas nad stałą dielektryczną i gęstością dwusiarczku węgla<sup>2</sup>) i posiłkując się wzorem Clausiusa-Mossottiego

$$P = \frac{\epsilon - \mathbf{I}}{\epsilon + 2} \frac{\mathbf{I}}{D}.$$

Rezultaty obliczeń są zebrane w tablicy II i przedstawione na krzywej (rvs. 2).

<sup>1)</sup> M. Wolfke i W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 190b.

<sup>2)</sup> J. Mazur, Acta Phys. Pol. 7, 47, 1932.

## Tablica II.

Т	8	D	$P = \frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$	Т	ε	D	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$
T	<ul> <li>ε</li> <li>2,8187</li> <li>2,8136</li> <li>2,8123</li> <li>2,8122</li> <li>2,8122</li> <li>2,8122</li> <li>2,8147</li> <li>2,8189</li> <li>2,8237</li> <li>2,8291</li> <li>2,8351</li> <li>2,8420</li> <li>2,8400</li> <li>2,8564</li> <li>2,8640</li> <li>2,8564</li> <li>2,8640</li> <li>2,8721</li> <li>2,8805</li> <li>2,8890</li> <li>2,8982</li> <li>2,9083</li> <li>2,9178</li> <li>2,9358</li> <li>2,9330</li> <li>2,9322</li> <li>2,9275</li> <li>2,9247</li> <li>2,9219</li> <li>2,0101</li> </ul>	J) 1,4751 1,4733 1,4714 1,4696 1,4677 1,4659 1,4640 1,4622 1,4603 1,4585 1,4566 1,4548 1,4520 1,4548 1,4520 1,4511 1,4492 1,4474 1,4455 1,4474 1,4455 1,4437 1,4418 1,4303 1,4344 1,4329 1,4313 1,4297 1,4282 1,4266 1 4251	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{p}$ 0,25586 0,25586 0,25620 0,25627 0,25649 0,25649 0,25745 0,25810 0,25810 0,25889 0,25970 0,26056 0,26150 0,26245 0,26345 0,26345 0,26655 0,26764 0,26558 0,26764 0,26558 0,27000 0,27117 0,27241 0,27342 0,27348 0,26919 0,27359 0,27365 0,27376	T	<ul> <li>ε</li> <li>2,9052</li> <li>2,9024</li> <li>2,8997</li> <li>2,8969</li> <li>2,8941</li> <li>2,8913</li> <li>2,8885</li> <li>2,8858</li> <li>2,8852</li> <li>2,8744</li> <li>2,8746</li> <li>2,8746</li> <li>2,8749</li> <li>2,8663</li> <li>2,8635</li> <li>2,8607</li> <li>2,8552</li> <li>2,8524</li> <li>2,8496</li> <li>2,8441</li> <li>2,8445</li> <li>2,8441</li> <li>2,8385</li> <li>2,8357</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8302</li> <li>2,8274</li> </ul>	D 1,4173 1,4157 1,4141 1,4126 1,4100 1,4095 1,4079 1,4063 1,4079 1,4063 1,4048 1,4032 1,4079 1,4063 1,4079 1,4063 1,4079 1,405 1,395 1,3970 1,3954 1,3939 1,3923 1,3907 1,3892 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3845 1,3857 1,3751 1,2726	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{D}$ 0,27406 0,27410 0,27417 0,27422 0,27428 0,27434 0,27439 0,27439 0,27440 0,27451 0,27456 0,27462 0,27467 0,27462 0,27467 0,27476 0,27483 0,27492 0,27492 0,27492 0,27495 0,27505 0,27505 0,27510 0,27516 0,27522 0,27527 0,27532 0,27537 0,27543 0,27548 0,27554
- 83 - 82 - 81 - 80	2,9191 2,9163 2,9136 2,9108 2,9080	1,4251 1,4235 1,4219 1,4204 1,4188	0,27370 0,27382 0,27388 0,27393 0,27399	-51 -50 -49 48 -47	2,8274 2,8246 2,8218 2,8190 2,8163	1,3736 1,3720 1,3705 1,3689 1,3673	0,27558 0,27564 0,27569 0,27574 0,27580

(Polaryzacja dwusiarczku węgla).

5\*

Т	3	D	$P = \frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2} \frac{I}{D}$	Т	3	D	$P = \frac{z - I}{z + 2} \frac{J}{D}$
T - 46° - 45 - 44 - 43 - 42 - 41 - 40 - 39 - 38 - 37 - 36 - 35 - 34 - 33 - 32 - 31	<ul> <li>ε</li> <li>2,8135</li> <li>2,8107</li> <li>2,8079</li> <li>2,8051</li> <li>2,8024</li> <li>2,7996</li> <li>2,7968</li> <li>2,7940</li> <li>2,7912</li> <li>2,7855</li> <li>2,7857</li> <li>2,7857</li> <li>2,7801</li> <li>2,7773</li> <li>2,7746</li> <li>2,7718</li> </ul>	D 1,3658 1,3642 1,3627 1,3611 1,3595 1,3580 1,3564 1,3549 1,3533 1,3517 1,3502 1,3486 1,3471 1,3455 1,3440 1,3424	$P = \frac{z - 1}{z + 2} \frac{1}{D}$ 0,27585 0,27590 0,27595 0,27600 0,27606 0,27638 0,27643 0,27643 0,27625 0,27630 0,27635 0,27640 0,27645 0,27650 0,27650 0,27650 0,27650 0,27660	$   \begin{array}{c}     T \\     -12^{0} \\     -11 \\     -10 \\     -9 \\     -8 \\     -7 \\     -6 \\     -5 \\     -4 \\     -3 \\     -2 \\     -1 \\     0 \\     1 \\     2 \\     3   \end{array} $	<ul> <li>ε</li> <li>2,7190</li> <li>2,7162</li> <li>2,7134</li> <li>2,706</li> <li>2,7078</li> <li>2,7051</li> <li>2,7023</li> <li>2,6995</li> <li>2,6967</li> <li>2,6939</li> <li>2,6912</li> <li>2,6884</li> <li>2,6856</li> <li>2,6828</li> <li>2,6800</li> <li>2,6773</li> </ul>	D 1,3127 1,3112 1,3096 1,3081 1,3055 1,3049 1,3034 1,3034 1,3003 1,2987 1,2971 1,2956 1,2940 1,2925 1,2909 1,2893	$P = \frac{2}{1+2} \frac{1}{D}$ 0,27748 0,27753 0,27758 0,27762 0,27766 0,27784 0,27802 0,27789 0,27815 0,27788 0,27791 0,27789 0,27789 0,27780 0,27804 0,27808 0,27802
$\begin{array}{c}30 \\29 \\ -28 \\ -27 \\ -26 \\ -25 \\ -24 \\ -23 \\ -22 \\ -21 \\ -20 \\ -19 \\ -18 \\17 \\ -16 \\ -15 \\14 \\ -13 \end{array}$	2,7690 2,7662 2,7634 2,7607 2,7579 2,7551 2,7523 2,7495 2,7468 2,7440 2,7412 2,7384 2,7356 2,7329 2,7301 2,7273 2,7245 2,7217	1,3408 1,3393 1,3377 1,3361 1,3346 1,3330 1,3315 1,3299 1,3283 1,3268 1,3252 1,3237 1,3221 1,3205 1,3190 1,3174 1,3159 1,3143	0,27665 0,27670 0,27674 0,27682 0,27684 0,27698 0,27698 0,27702 0,27702 0,27702 0,27712 0,27712 0,27712 0,27726 0,27734 0,27734 0,27739 0,27744	4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20	2,6745 2,6717 2,6689 2,6661 2,6634 2,6578 2,6550 2,6522 2,6495 2,6495 2,6439 2,6411 2,6383 2,6356 2,6328 2,6300	1,2878 1,2862 1,2847 1,2831 1,2815 1,2800 1,2784 1,2769 1,2753 1,2737 1,2722 1,2706 1,2691 1,2675 1,2659 1,2644 1,2628	0,27820 0,27820 0,27825 0,27829 0,27833 0,27837 0,27840 0,27844 0,27813 0,27852 0,27855 0,27855 0,27860 0,27863 0,27867 0,27874 0,27875 0,27878



Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej widzimy, że polaryzacja maleje linjowo od wartości 0.27878 przy  $20^{\circ}$  do 0.27342przy  $-90^{\circ}$  C; poczynając od tego punktu temperatury następuje nagły spadek wartości polaryzacji, która w okolicy punktu zestalenia wynosi 0.25586.

Z zachowania się krzywej polaryzacji w okolicy  $-90^{\circ}C$  wnosimy, że cząsteczka dwusiarczku węgla doznaje zmiany swej budowy przy przejściu jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą, a zatem i w danym wypadku mamy analogję do eteru i nitrobenzolu, natomiast w helu cząsteczka nie zmienia swej struktury w punkcie przemiany.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 22 października 1931.



Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.

# O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego nitrobenzolu.

Sur deux états dissérents de la nitrobenzine liquide.

Sommaire.

Nous avons établi que le point de fusion de la nitrobenzine (purifiée chimiquement par l'un de nous <sup>1</sup>) d'une manière spéciale employée pour les recherches dans notre Laboratoire), se trouve au voisinage de  $5,5^{\circ}$  C, et non pas à 9°; nous nous sommes décidés à étudier la courbe d'échauffement de cette substance, ce qui est d'autant plus important qu'au voisinage de 9° la constante diélectrique croît brusquement et que, sur la courbe des densités, il y a au même endroit une brisure aigue.

Le dispositif qui a servi pour ces mesures a été le même que nous avons employé pour étudier la courbe d'échauffement de l'éther éthylique <sup>2</sup>); nous nous donc abstenons d'en donner une description détaillée. Pour refroidir la nitrobenzine jusqu'à une température voisine du point de solidification, nous avons fait passer par le réfrigérant de l'éther de pétrole convenablement refroidi.

Lorsque la nitrobenzine avait atteint une température de  $6,2^{\circ}C$ , on coupait l'afflux de l'éther de pétrole au refrigérant, sans rien changer dans le reste de l'appareillage: La nitrobenzine refroidie commençait à s'échauffer lentement sous l'influence de la température ambiante.

 $<sup>^{1})\,</sup>$  J. Mazui, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931.

²) M. Wolfke et J. Mazur, Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys.  $V,\ 201,\ 1931.$ 

Au moment auquel on interrompait le refroidissement, on mettait le galvanomètre en circuit d'une manière permanente et on commençait à mesurer la température à des intervalles de 10 secondes.

Les valeurs numériques des mesures, ainsi que la courbe d'échauffement se trouvent dans le texte polonais.

On voit qu'à partir de  $6,2^0$  la température croît linéairement avec le temps jusqu'au point  $9,5^0$ , où se produit un arrêt très prononcé qui a duré dans nos recherches environ 50 secondes, après quoi l'acroissement linéaire recommence. Les coefficients angulaires des courbes par rapport à l'axe des températures sont égaux, ce qui nous fait conclure que la chaleur spécifique n'éprouve aucune variation perceptible de part et d'autre du point de transformation.

La chaleur de transformation, calculée d'une manière approximative d'après la courbe d'échauffement de la nitrobenzine, est 0,14 cal/g elle est donc du même ordre de grandeur que la chaleur de transformation de l'hélium II en hélium I<sup>1</sup>).

Pour caractériser de plus près le type de cette transformation nous avons cherché à établir le rapport fonctionnel de la polarisation et de la température, et à cet effet, en appliquant la formule de Clausius-Mossotti, nous avons mis à profit les mesures de la constante diélectrique et de la densité que l'un de nous avait effectuées.<sup>2</sup>)

Il résulte de cette étude qu'à mesure que la température baisse, la polarisation de la nitrobenzine décroît linéairement jusqu'au point  $9,5^{\circ}C$ , à partir duquel la valeur de la polarisation commence à baisser d'une manière très brusque.

Nous en concluons que lorsque l'un des états liquides de transforme en l'autre état également liquide, la molécule de la nitrobenzine subit un changement de structure, ce qui est contraire à ce qui a lieu dans le cas de l'hélium<sup>3</sup>), dans lequel la polarisation présente un trajet linéaire des deux côtés du point de transformation, et dans lequel, par conséquent, la structure de la molécule ne subit aucun changement.

Varsovie, Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique.

Manuscrit reçu le 22 octobre 1931.

2) J. Mazur: Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931; ce volume p.

<sup>1)</sup> M. Wolfkeet W. H. Keesom, Comm. Leiden, Nr. 190b.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) M. Wolfkeet W. H. Keesom, loc. cit.

Po stwierdzeniu faktu, że punkt topliwości nitrobenzolu, specjalnie chemicznie przez jednego z nas oczyszczonego<sup>1</sup>) i używanego do badań w tutejszym Zakładzie, przypada w okolicy  $5,5^{\circ}$  C, a nie  $9^{\circ 2}$ ), postanowiliśmy zbadać krzywą ogrzewania wymienionej substancji, zwłaszcza że w okolicy  $9^{\circ}$  stała dielektryczna doznaje gwałtownego skoku oraz na krzywej gęstości występuje w temże miejscu ostre załamanie.

Aparatura, używana do tych pomiarów, była ta sama, z której korzystaliśmy przy pomiarach krzywej ogrzewania eteru etylowego<sup>3</sup>), to też szczegóły jej budowy jak i opis metody tutaj pomijamy.

Zaznaczamy, że temperaturę wyznaczaliśmy z dokładnością do  $1/_{200}$  C; w celu ostudzenia nitrobenzolu do temperatury bliskiej punktu zamarzania stosowaliśmy oziębiony eter naftowy, który był przepuszczany przez chłodnicę. Naczynie Dewar'a było odpowiednio uszczelnione korkiem.

Po uzyskaniu przez nitrobenzol temperatury  $6,2^{0}$  C wstrzymywano dopływ ostudzonego eteru naftowego do chłodnicy, przyczem w aparaturze nic nie zmieniano.

Ochłodzony w ten sposób nitrobenzol zaczął się pod wpływem temperatury otoczenia ogrzewać; należy zaznaczyć, że od chwili przerwania dopływu strumienia ostudzonego eteru naftowego galwanometr włączony był na stałe; rozpiętość skali galwanometru pozwalała na nieprzerwane odczytanie obszaru 5<sup>0</sup>.

Temperaturę wyznaczaliśmy w odstępach czasu co 10 sekund.

Wyniki pomiaru zebrane są w tablicy I, a następnie przedstawione na krzywej (rys. 1).

Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej można zauważyć, że poczynając od punktu  $6,2^0$  temperatura nitrobenzolu rośnie linjowo jako funkcja czasu aż do  $9,5^0$  C, od którego to punktu rozpoczyna się silnie zaakcentowany przystanek, trwający w tych badaniach około 50 sekund, poczem rozpoczyna się dalszy wzrost linjowy.

Kąty nachylenia krzywych względem osi temperatury są jednakowe, z czego wnosimy, że ciepło właściwe nitrobenzolu nie ulega dostrzegalnym zmianom po obu stronach punktu przemiany.

Ciepło przemiany, obliczone w przybliżeniu z krzywej ogrzewania, wynosi w danym wypadku 0,14  $^{\rm kal}/_{\rm gram}$ , jest zatem wielkością tego samego rzędu, co ciepło przemiany helu II w hel I 4).

<sup>1)</sup> J. Mazur: Sprawozd. i Prace P. T. F., V, 181, 1931.

<sup>2)</sup> Porównaj: Landolt-Börnstein, Tabellen.

<sup>3)</sup> M. Wolfke i J. Mazur: Sprawozd. i Prace P. T. F., V, 201, 193

<sup>4)</sup> M. Wolfke i W. H. Keesom, Comm. Leiden, Nr. 190b.

## Tablica I.

(Krzywa ogrzewania nitrobenzolu).

Czas	Wychylenie galwano- metru	Uwagi	Czas	Wychylenie galwano- metru	Uwagi
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3845 3840 3815 3810 3800 3790 3785 3770 3755 3750 3740 3730 3715 3710 3695 3685 3680 3670 3660 3645 3640 3630 3640 3630 3620 3610 3600 3590 3575 3570 3560 3550	temp. nitrob. 6,182°C	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3535 3530 3520 3510 3495 3495 3495 3495 3495 3495 3495 3495	tempe- ratura nitro- benzolu 9,5° C

Dla bliższego scharakteryzowania typu przemiany postanowiliśmy zbadać zależność polaryzacji od temperatury, dlatego też, posiłkując się wzorem Clausiusa - Mossottiego<sup>1</sup>).

$$P = \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2} \frac{I}{D},$$

skorzystaliśmy z pomiarów jednego z nas $^2\!)$  nad stałą dielektryczną i gęstością nitrobenzolu.



Rezultaty obliczeń są zebrane w tablicy II, a następnie przedstawione graficznie na rys. 2.

Okazuje się, że w miarę spadku temperatury polaryzacja nitrobenzolu maleje linjowo od wartości 0,77148 przy 30° C do 0,76178 przy 9,598° C; poczynając od tej temperatury rozpoczyna się gwałtowny spadek wartości polaryzacji; w okolicy punktu zestalenia polaryzacja nitrobenzolu osiąga wartość 0,61344.

R. Clausius: Die mechanische Wärmetheorie, Vol. II, 62, 1879 (Vieweg)
 O. Mossotti: Mem. di matem. e fisica in Modena 24, II, 49, 1850.

<sup>-)</sup> J. Mazur, loc. cit.

Т	£	D	$P = \frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2} \frac{I}{D}$	Т	£	D	$P = \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2} \frac{I}{D}$
30 <sup>0</sup>	35,419	1,1925	0,77148	15 <sup>0</sup>	37,429	I,2087	0,76437
29	35,553	1,1936	0,77087	14	37,563	1,2098	0,76383
28	35,687	I,1947	0,77042	13	37,697	<b>1,21</b> 09	0,76346
27	35,821	1,1958	0,76995	12	37,831	I,2I20	0,76296
26	35,955	1,1968	0,76954	II	37,965	1,2130	0,76241
25	36,089	I,I979	0,76924	IO	38,099	1,2141	0,76202
24	36,223	1,1990	0,76857	9,598	38,153	1,2145	0,76178
23	36,357	1,2001	0,76811	9	26,596	1,2196	0,73392
22	36,491	I,20I2	0,76764	8,5	I7,000	I,2238	0,68815
21	36,625	I,2022	0,76718	8	12,135	I,2280	0,64147
20	36,759	1,2033	0,76671	7,5	11,600	I,2322	0,66171
19	36,893	I,2044	0,76625	7	11,286	1,2364	0,62616
18	37,027	1,2055	0,76578	6,5	II,100	I,2407	0,62143
17	37,161	I,2066	0,76532	6,013	10,973	1,2372	0,61589
16	37,295	1,2076	0,76504	5,497	11,365	1,2482	0,62691

(Tablica II) (Polaryzacja nitrobenzolu).



76

Z zachowania się krzywej polaryzacji wnioskujemy, że podczas przemiany jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą cząsteczka nitrobenzolu doznaje zmiany budowy, a więc mamy tu zjawiska wręcz przeciwne niż w przypadku helu<sup>1</sup>), gdzie polaryzacja zachowuje wartość stałą, a zatem struktura cząsteczki zmianie nie ulega.<sup>2</sup>)

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 22 października 1931.

<sup>1)</sup> M. Wolfkei W. H. Keesom, loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Por. Allotropie bei Flüssigkeiten I, A. Smits, ZS. f. Phys. Chem. A, 153, 287, 1931.



#### H. Jeżewski (†).

# Zjawiska dyfrakcyjne w emulsjach fotograficznych.

Les phénomènes de diffraction dans les émulsions photographiques.

Sommaire.

Parmi les facteurs qui influent sur la netteté des contours de l'image photographique, c'est-à-dire, sur le pouvoir séparateur de la plaque, on doit citer la diffraction de la lumière dans l'émulsion. Cette diffraction se manifeste par les anneaux de Q u e t e l e t observés par l'auteur dans des clichés partiellement fixées: lorsqu'il reste encore sur la plaque un peu de bromure d'argent sous l'aspect d'un voile blanchâtre, on peut voir dans la lumière refléchie, en observant du côté du verre, des anneaux de diffraction qui ne peuvent pas être autres que ceux de Q u e t e l e t. On sait que les anneaux de Q u e t e l e t apparaissent lorsque la lumière tombe sur une plaque plan-parallèle dont la surface d'entrée est recouverte d'une couche mince de poussière quelconque; le phénomène est dû à l'interférence des rayons diffractés en entrant dans la plaque avec ceux qui ont subi la diffraction en la quittant (fig. 1).

Dans le cas d'une plaque photographique partiellement fixée, la couche de gélatine joue le rôle de la plaque plan-parallèle, les grains d'AgBr qui restent — le rôle de grains de poussière (fig. 2). La visibilité des anneaux est d'autant plus bonne que la couche de bromure d'argent non dissous est plus mince (jusqu'à une certaine limite, bien entendu); ce fait est en accord avec la théorie du phénomène de Quetelet, donnée par R a m a n et D atta. L'auteur a observé un nombre de faits concernant les conditions dans lesquelles apparaissent les anneaux en question, et la dépendance de leur aspect des conditions de l'expérience; tous ces faits confirment également l'hypothèse, d'après laquelle les anneaux en question sont ceux de Quetelet, prenant naissance dans la couche de bromure d'argent non dissous envisagée comme milieu trouble.

H. JEŻEWSKI (†)

L'auteur s'est posé ensuite la question sur la possibilité d'obtenir le phénomène bien connu des anneaux de Fraunhofer dans la couche semitransparente de l'émulsion. Il a constaté que ce phénomène se produit en effet sous la forme d'une auréole, entourée parfois d'un faible anneau rouge; ceci a lieu seulement dans le cas où la couche formée de grains d'AgBr est très mince, ce qu'on peut obtenir soit en dissolvant une partie de la couche sensible dans de l'eau chaude, soit en fixant partiellement la plaque photographique.

Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université.

Manuscrit reçu le 30 juin 1931.

#### Wstęp.

Tak zwaną zdolność rozdzielczą klisz fotograficznych, mającą wielkie znaczenie dla fotografji naukowej i technicznej, można określić zapomocą najmniejszej odległości na kliszy między sfotografowanemi dwoma punktami, lub dwiema kreskami, przy której dają się one jeszcze oddzielnie rozpoznać. Na zdolność rozdzielczą mogą wpływać następujące czynniki: stopień korekcji objektywu, zjawisko odblasku, czas naświetlania, natężenie światła, oraz właściwości samej emulsji (grubość, przezroczystość, zdolność rozpraszająca). Wpływ struktury emulsji przejawia się w rozpraszaniu i uginaniu światła, przez co zostają zaatakowane ziarna bromku srebra, leżące poza obszarem naświetlanym. Zjawisko to występuje w dużym stopniu zwłaszcza w czulszych kliszach, których emulsje zawierają ziarna bromku srebra o bardzo różnej czułości; wskutek czego bardzo czułe ziarna, naświetlone tylko światłem rozproszonem w samej emulsji, mogą się zaczernić przy wywoływaniu nieraz w większym stopniu, niż mało czułe ziarna, leżące w obszarze naświetlanym<sup>1</sup>). O ile mi wiadomo, nie zwrócono dotychczas uwagi na udział w zatarcju konturów obrazu, jaki przypada uginaniu światła, przytem zjawisko to nie było wogóle badane w kliszach. Występuje ono jednak bardzo wyraźnie, dzieki czemu w odpowiednich warunkach można obserwować przedewszystkiem dobrze rozwinięte pierścienie Oueteleta.

Pierścienie Queteleta w kliszach fotograficznych.

Jeśli utrwalić częściowo kliszę (naświetloną lub nie naświetloną, w każdym razie nie wywołaną) tak, aby pozostało jeszcze nieco bromku srebra w postaci lekkiego dymku, i obserwować ją od strony szkła w świetle

<sup>1)</sup> Eder, Handbuch d. Phot., t. II, 105, 1927.

odbitem, wówczas dokoła obrazu źródła światła widać szereg pierścieni interferencyjnych, wykazujących wszystkie cechy pierścieni jednakowego nachylenia. Pierścienie widoczne są jednak tylko w obszarach pokrytych dymkiem bromku srebra i znikają zupełnie po całkowitem wymyciu bromku, skąd wynika, iż nie są one pierścieniami H a i d i n g e ra, (które nie mogą powstać, jak zgóry było do przewidzenia, ponieważ szkło i żelatyna kliszy tworzą ze względu na niemal jednakowy spółczynnik załamania jedną grubą płytkę), lecz pierścieniami Q u e t el e t a <sup>1</sup>).

Gdy światło pada na płytkę plasko-równoległą, której przednia powierzchnia pokryta jest pyłem jakiejkolwiek natury, wtedy część promieni doznaje ugięcia już przy wejściu do płytki, biegnąc dalej według zwykłych praw odbicia i załamania, inne uginają się dopiero wtedy, gdy opuszczają płytkę. Interferencja tych dwóch rodzajów promieni powoduje powstanie pierścieni Queteleta, określonych równaniem:

$$2nd(\cos\alpha - \cos\varphi) = \pm k\lambda, \qquad (1)$$

gdzie n-spółczynnik załamania płytki, k-dowolna liczba całkowita,  $\gamma$ -długość fali światła; znaczenie pozostałych oznaczeń wyjaśnia rys. 1. Jak

widać z wzoru, średnica kątowa pierścieni nie zależy od wielkości uginających ziaren, zależy natomiast między innemi od grubości płytki, rolę której gra w kliszach warstwa żelatynowa. Dokonane bezpośrednie pomiary grubości emulsji dają istotnie liczby tego samego rzędu, co wartości obliczone z wzoru (1).

Opisane pierścienie można też otrzymać w błonach fotograficznych, gdzie ulegają jednak różnorodnym deformacjom zależnie od chwilowych zmian kształtu, którym podlegają błony.

Powstanie w kliszy struktury, dającej pierścienie Queteleta należy wyobrażać sobie w następujący sposób. Utrwalacz wnika wgłąb emulsji przez dyfuzję, przyczem zmienia się jego skład chemiczny wskutek działania na bromek srebra, co powoduje spad stężenia tiosiarczanu sodu w utrwalaczu. Dzięki temu bromek srebra jest usuwany z emulsji warstwami, poczynając od powierzchni górnej, kończąc na powierzchni, przylegającej do szkła. Przekrój częściowo utrwalonej kliszy musi więc odpowiadać rys. 2. Pozostałe ziarna bromku srebra tworzą warstwę uginającą, a właściwie szereg warstw, ze względu na co będzie tu miała

1) Gehrcke, Handbuch d. phys. Optik I, 444 i 556, 1927; tamže literatura.



6

hir Ita Itan Itan Itan Itan

CINK.

zastosowanie teorja, którą podali Raman i Datta<sup>3</sup>). Według tych uczonych widzialr.ość pierścieni (zależna od kontrastu pomiędzy



największością i najmniejszością interferencyjną w świetle jednobarwnem) powinna być tem lepsza, im większa jest przezroczystość warstwy uginającej. Zależność ta sprawdza się jakościowo dobrze w kliszach fotograficznych, naturalnie do pewnej granicy, poczynając od której natężenie ugiętych promieni zbyt mało różni się od zera, przez co pierścienie zanikają.

Warstwą, w której zachodzą odbicia ugiętych promieni, jest warstwa żelatynowa, na co wskazuje wspomniana wyżej zgodność doświadczenia z wzorem (I) (przyczem, jak widać z rys. 2, zgodność może być tylko przybliżona, gdyż wzór (I) daje grubość warstwy żelatynowej, zmniejszoną o grubość warstwy uginającej, podczas gdy pomiar bezpośredni daje grubość całkowitą), jakoteż następujące fakty:

a) Klisza, obserwowana od strony żelatyny nie wykazuje pierścieni. Warstwą odbijającą ugięte promienie jest w tym przypadku płytka szklana o grubości od kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu razy większej od grubości warstwy żelatynowej. Zgodnie z wzorem (1) odległości kątowe między pierścieniami muszą być więc małe, a wówczas (nawet przy małych rozmiarach źródła) pierścienie, wytworzone przez poszczególne elementy powierzchniowe źródła, zachodzą na siebie, co powoduje ich zatarcie.

b) Przyklejając do żelatyny kliszy, dającej pierścienie, czystą szybkę szklaną, otrzymuje się zanik pierścieni. Objaśnienie jak w a).

c) Klisza, której emulsja jest mokra, przez co posiada grubość większą niż w stanie suchym, wykazuje pierścienie bardziej skupione; pierścienie stopniowo rozsuwają się w miarę schnięcia emulsji.

d) Jeśli zdjąć błonę żelatynową częściowo utrwalonej kliszy i nałożyć ją na szkło odwrotnie, wtedy pierścienie znikają. Rys. 3 ilustruje

ten przypadek. Przy obserwacji od strony szkła warstwa odbijająca ugięte promienie oczywiście nie istnieje, natomiast przy obserwacji od strony żelatyny grubość warstwy odbijającej równa się całkowitej grubości kliszy ze względu na wspomnianą już przybliżoną równość spółczynników załamania szkła i żelatyny. Przyczyną braku pierścieni jest więc w ostatnim przypadku taż sama jak w a).



1) C. V. Raman and G. L. Datta. Phil. Mag. 42, (VI), 826, 1921.

Natomiast klisza, której błona żelatynowa została zdjęta i nałożona zpowrotem bez odwracania, oraz klisza, której emulsja została odwrócona jeszcze przed utrwaleniem, wykazują pierścienie. Obydwa te przypadki odpowiadają oczywiście rys. 2.

e) W kliszy, która z powodu odwrócenia częściowo utrwalonej emulsji nie wykazuje pierścieni, można je zaobserwować po powleczeniu kliszy dodatkową warstwą czystej żelatyny, przez co wytwarza się warstwę odbijającą (rys. 4).

f) Powlekając kliszę, dającą pierścienie, dodatkowemi warstwami czystej żelatyny, czyli zwiększając stopniowo grubość warstwy odbijającej,osiąga się coraz większe skupianie się pierścieni.

g) Pierścienie o bardzo żywych barwach można też otrzymać, splukując częściowo emulsję w ciepłej

szkło żelatyna Rys 4

wodzie i powlekając następnie pozostałą niezmiernie cienką warstewkę czystą żelatyną. Pozostała warstewka emulsji tworzy w tym przypadku warstwę uginającą bardzo jednostajną, jakiej prawie nigdy nie można otrzymać zapomocą utrwalania.

h) Jeśli zdjętą emulsję zanurzyć do utrwalacza, wtedy działa on z obu stron, dzięki czemu warstwa uginająca wytwarza się pośrodku emulsji; pierścienie widoczne są wtedy niezależnie od tego, którą stroną przyłożymy emulsję zpowrotem do szkła (rys. 5). Widzialność pierścieni

szkło

Rys. 5.

jest jednak w tym przypadku dużo gorsza, niż w poprzednio wymienionych, co należy zapewne przypisać temu, iż spad stężenia tiosiarczanu sodu w utrwalaczu jest mniejszy, niż przy jednostronnem działaniu utrwalacza, przez co warstwa uginająca ma bardziej rozmyte granice.

#### Pierścienie Fraunhofera w kliszach fotograficznych.

W przypadku wielu jednakowych (tego samego kształtu i tej samej wielkości) otworów, rozmieszczonych w przestrzeni bezładnie, jednak w taki sposób, że płaszczyzny ich są równoległe, obraz dyfrakcyjny jest identyczny z obrazem, jaki daje jeden otwór; natężenie zaś obrazu dyfrakcyjnego m otworów jest m razy większe od natężenia obrazu dyfrakcyjnego jednego otworu<sup>1</sup>). Opierając się na tym wyniku teorji oraz na zasadzie B a b i n e t a można wytłumaczyć pochodzenie pierścieni interferencyjnych w świetle przechodzącem przez przezroczyste płytki.

<sup>1)</sup> Odpowiednia teorja podana jest w Handbuch d. Phys. XX, 180, 1928 i Handbuch d. phys. Optik I, 555, 1927.

posypane lycopodium, oraz t. zw. wieńców, widocznych dokoła przysłoniętego półprzezroczystemi obłokami słońca i księżyca, lub otaczających cień obserwatora, rzucony na ścianę mgły.

O ile zawiesina nie jest jednorodna, pierścienie zacierają się, redukując się przy znaczniejszych różnicach wielkości cząstek zawiesiny do białawej aureoli otaczającej źródło lub jego obraz. Podobne zjawisko występuje nawet w przypadku zawiesiny jednorodnej, o ile źródło ma zbyt duże wymiary, gdvź wtedy pierścienie, należące do poszczególnych elementów powierzchniowych źródła, zachodzą na siebie.

Podług dokładniejszej teorji, podanej przez Lauego<sup>1</sup>), który stosował rachunek prawdopodobieństwa, pierścienie interferencyjne wykazują bezładne wahania natężenia, wskutek czego pierścienie przecięte są jakby wiązką promieni, rozchodzących się we wszystkie strony ze źródła.

Ziarna bromku srebra, zawieszone w żelatynowej warstwie klisz fotograficznych, powinny dawać pierścienie interferencyjne analogiczne do wyżej opisanych, o ile stanowią zawiesinę, spełniającą w dostatecznym stopniu założenia teorji.

O ile chodzi o rozmieszczenie ziaren bromku srebra, to można zgóry przyjąć wobec metody fabrykacji emulsji, że są one rozłożone bezładnie. Rozkład wielkości ziaren dany jest według badań Wightmana, Trivelli'ego i Shepparda<sup>2</sup>) przez wzór  $y=y_{o}e^{-k(z-\alpha)^{2}}$ , gdzie y oznacza liczbę ziaren o danej wielkości, na tysiąc ziaren,  $y_{o}$  liczbę ziaren o wielkości najczęściej spotykanej na tysiąc ziaren, k stałą zależną od rodzaju emulsji, z — średnicę ziarna,  $\alpha$  — średnicę ziaren najczęściej spotykanych. Często lepszą zgodność z doświadczeniem daje wzór  $y=Ae^{-k(lnx-\alpha)}$  gdzie x jest powierzchnią ziarna. Należy zaznaczyć, że często krzywe rozkładu wielkości posiadają kilka największości, o ile przy fabrykacji zmieszano ze względów praktycznych kilka gatunków emulsji.

Można się więc spodziewać, że pierścienie Fraunhofera powstaną tylko wtedy, gdy krzywa rozkładu wielkości ziaren będzie mieć tylko jedną, przytem ostrą największość. Z drugiej strony trzeba wziąć pod uwagę, że w normalnej emulsji znajduje się kilkadziesiąt warstw ziaren bromku srebra, wskutek czego promienie ugięte przez pierwsze warstwy ulegają następnie silnemu rozpraszaniu i uginaniu przez pozostałe warstwy, dzięki czemu pierścienie nie mogą wystąpić. I tu trzeba więc usunąć większą część bromku srebra zapomocą utrwalenia lub

<sup>2</sup>) E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli, T. E. Sheppard, Journ. Phys. Chem. 27 1, 1921.

<sup>1)</sup> M. v. Laue. Berl. Ber. 47. 1144, 1914.

#### ZJAWISKA DYFRAKCYJNE W EMULSJACH FOTOGRAFICZNYCH 85

spłukania kliszy w cieplej wodzie. Wówczas dopiero zjawisko daje się obserwować, lecz ogranicza się we wszystkich zbadanych przypadkach (różne gatunki klisz z fabryk: Lumière, Gevaert, Ernemann, Alfa, Stafra) do aureoli, otoczonej czasem jeszcze słabą obwódką czerwonawą.

Trudno jest powiedzieć, w jakim stopniu zatarcie konturów obrazu fotograficznego jest spowodowane przez promienie ugięte, a w jakim stopniu przez rozproszone, zjawiska ugięcia i rozproszenia nie dają się bowiem oddzielić od siebie w emulsjach fotograficznych. Promienie ugięte są następnie rozpraszane i odwrotnie promienie rozpraszane ulegają ugięciu, co razem składa się na tak zw. dyfuzję światła w emulsjach. Opisane zjawiska dowodzą jednak, że ugięcie musi odgrywać pewną rolę. Być może dzięki niemu emulsje o bardzo drobnem ziarnie nie wykazują naogół największej zdolności rozdzielczej.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 30 czerwca 1931



S. Pieńkowski.

# O polaryzacji prążków Ramana I. CS<sub>2</sub>.

### Sur la polarisation des raies de RamanI. $CS_2$ .

#### 1. Méthode expérimentale.

L'édition récente de la remarquable monographie de K. W. F. K o h lr a u s c h dispense de présenter ici l'état actuel de la question de la polarisation dans l'effet R a m a n<sup>4</sup>). En particulier, la polarisation des raies dans  $CS_2$  a été observée par B h a g a v a n t a m<sup>2</sup>). Dans le présent travail on a étudié la polarisation des raies de R a m a n obtenues par la diffusion de la lumière polarisée rectilignement. Voici l'arrangement expérimental. La lumière d'une lampe à arc à Hg (en silice) de grande puissance (25 A, 35 V) était projetée par un système optique très lumineux (f:1,8) à travers une lame de spath dans  $CS_2$  contenu dans un vase parallélipipédique A en verre. On obtenait de cette façon deux faisceaux plans (a) et (b) faiblemnet convergents, polarisés

à l'angle droit, traversant séparement l'un au-dessus de l'autre toute la largeur de la cuve. Le vecteur électrique a été orienté horizontalement dans l'un et verticalement dans l'autre faisceau.

La lumière diffusée à l'angle droit et dans le plan horizontal, limitée par des diaphragmes convenables a été projétée sur la fente verticale d'un spectrographe à travers un prisme de Wollaston. La lumière ob-



servée était diffusée perpendiculairement au vecteur électrique de la lumière incidente dans le faisceau *a* et parallèlement à celui-ci dans

) K. W. F. Kohlrausch. Der Smekal-Raman-Effekt, p. 107.

- Bhagavantam. Ind. Journ. of Phys. 5, 50, 1930.

le faisceau *b*. Le prisme de Wollaston donnait en somme 4 faisceaux d'intensités  $J_{a/t}$ ,  $J_{a\sigma}$ ,  $J_{b't}$ ,  $J_{b\sigma}$  correspondants aux composantes horizontales  $\sigma$  et verticales  $\pi$  comme l'indique la figure.

Pour permettre la détermination des intensités toute plaque portait 9 marques d'intensité de la lumière de  $\lambda$  convenable (deux Nicol à angle variable). Le système optique de projection et surtout le spectrographe affaiblissait plus fortement les composantes  $\pi$  que les composantes  $\sigma$ .

Dans le but de déterminer la correction correspondante on a projeté la lumière naturelle sous l'angle de 10<sup>°</sup> sur une feuille de papier placée à l'intérieur du vase. La lumière diffusée à l'angle de 80<sup>°</sup> était projetée par le même système optique sur la fente du spectrographe.

La lumière diffusée contient dans de telles conditions 2% de la lumière polarisée <sup>1</sup>). Le photométrage des plaques et des marques d'intensité a permis de calculer que le système optique employé affaiblit plus fortement la composante a de 29%; cette correction a été donc introduite dans toutes les mesures.

Remarquons que l'influence de la diffusion secondaire des raies ramaniennes sur les traces éventuelles des suspensions dans  $CS_2$  utilisé, ainsi que celle de la diffusion ramanienne de la lumière incidente diffusée sur ces suspensions, est négligeable. Une perturbation plus forte peut être amenée par le non-parallélisme du faisceau primaire. Dans le cas de l'installation utilisée dans le présent travail j'estime l'erreur inférieure à 8%. En effet, pour certaines raies on obtenait la dépolarisation g < 0,10.

A cause de la séparation du faisceau primaire en quatre et l'utilisation de diaphragmes relativement étroits, la lumière arrivant jusqu'à la plaque du spectrographe était faible et les spectres demandaient des expositions de 70-100 heures.

II. Résultats.

1. On peut faire correspondre toutes les raies de Raman à deux fréquences

#### $\Delta r_1 = 659$ et $\Delta r_2 = 802^2$ ).

2. Les intensités des faisceaux diffusés par les systèmes de ces deux fréquences sont différentes. Les mesures microphotométriques permettent de déterminer le rapport de ces deux intensités. Désignons par  $J_a$  ( $\Delta v$ ) l'intensité de la lumière diffusée par le système de fréquence

<sup>&</sup>lt;sup>-1</sup>) G. P. Woronkoff u. G. J. Pokrowski. ZS. f. Phys. 30, 139, 1924

<sup>)</sup> W. Watson et A. E. Parker, Phys. Rev. (2) 37, 1013, 1931, donnent une analyse des oscillations de  $CS_2$ , d'où il résulte que cette molécule a deux fréquences fondamentales  $\Delta v' = 1466$  et  $\Delta v'' = 802$ ; la fréquence  $\Delta v_1 = 55$  résulterait de  $\Delta v' = \Delta v''$ . Une autre interprétation est donnée par Dennisson et Wright. Phys. Rev. 38, 2077, 1931.

Ir dans la direction perpendiculaire au vecteur électrique du faisceau incident. Les mesures donnent en unités arbitraires:

pour la raie 4047 
$$\frac{J_a(659)}{J_a(802)} = \frac{3^{2,7}}{10,6} = 3,1,$$
  
pour la raie 4359  $\frac{J_a(659)}{J_a(802)} = \frac{8^{2,1}}{2^{2,9}_{3,9}} = 3,1,$ 

valeurs parfaitement concordantes.

La fréquence  $\mathcal{I} v = 659$  diffuse trois fois plus fortement la lumière. Les résultats diffèrent considérablement des estimations de B h a g av a n t a m qui donne pour le rapport des intensités globales (c. a. d. sans partage en composantes  $\pi$  et  $\sigma$ ) les valeurs 5 et même 10<sup>-1</sup>).

Il en resulte également une modification dans les calculs de F e r m  $i^2$ ) se rapportant à l'interprétation des fréquences  $dr_1$  et  $dr_2$ .

3. Nous appelons coefficient de dépolarisation

$$e = \frac{J_{\alpha}}{J_{\pi}}$$

Les résultats des mesures de q pour la lumière diffusée dans la direction perpendiculaire au vecteur électrique du faisceau incident sont résumés dans le tableau suivant.

Ĩ. <sub>R</sub>	ĩ.	Av	Q
4159 Å	4047 A	659 cm <sup>-1</sup>	0,27
4185	4047	802	0,29
4192	4078	659	0,28
4488	4359	659	0,26
4516	4359	802	0,21

La raie 4516 était très faible et la mesure de ses composantes est par conséquent moins certaine.

On voit donc que toutes les raies correspondant aux deux fréquences différentes  $\Delta v_4$  et  $\Delta v_2$  ont le même coefficient de dépolarisation. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux de B h a g a v a n t a m obtenus pour la diffusion de la lumière non polarisée. Nous y trouvons une confirmation de la structure rectiligne de la molécule de  $CS_2$ .

4. Toutes les raies de R a m a n apparaissent également dans le faisceau diffusé dans la direction du vecteur électrique. Leur intensité

<sup>1)</sup> Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. F. 40, 68, 1930.

<sup>1)</sup> E. Fermi, ZS f. Phys. 71, 250, 1931.

dépasse 30% de celle diffusée perpendiculairement au vecteur électrique. Comme il fallait s'y attendre, le coefficient de dépolarisation  $\varrho$  est très voisin de l'unité. On a sensiblement

$$J_{b,\tau} = J_{b\sigma} = J_{a\sigma} = J_{a,\tau}.$$

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 8 août 1931.

#### I. Metoda.

W pracy niniejszej badano stan polaryzacji prążków Ramana, występujących przy rozproszeniu przez CS, światła spolaryzowanego linjowo. Światło lampy rtęciowej o znacznej mocy (875 W) zostało rozdzielone zapomocą układu optycznego, zawierającego kryształ szpatu, na dwie wiązki płaskie a i b słabo zbieżne i spolaryzowane pod kątem prostym. Światło rozproszone pod kątem prostym, prostopadle do wektora elektrycznego w wiązce a i równolegle do niego w wiązce b, było rzucane na szczelinę spektrografu, poprzez pryzmat W o llastona. Na kliszy otrzymywano więc jednocześnie 4 widma, wyznaczające natężenia  $J_{a\tau}$ ,  $J_{a\sigma}$ ,  $J_{b\pi}$ ,  $J_{b\tau}$  składowych I, równoległych do kierunku wiązki rozpraszanej, i o, prostopadłych do niego. Wyznaczenie tych natężeń było umożliwione przez fotometrowanie prążków i dziewięciu znaczków, w jakie była zaopatrzona każda klisza. Należy zauważyć, że układ optyczny osłabia w różnym stopniu składowe 7 i o. Odpowiednią poprawkę wyznaczano, mierząc natężenia prążków światła naturalnego, rozproszonego pod kątem 80° od białego papieru i rzucanego na szczeline spektrografu przez ten sam układ optyczny. Uwzględniając, że światło, rozproszone w tych warunkach, zawiera 2% światła spolaryzowanego, wyznaczono, że składowe / są o 29% silniej osłabione w stosowanym układzie optycznym aniżeli składowe o.

Ponieważ rozproszenia wtórne są minimalne, istotne zniekształcanie wyników może być spowodowane głównie nierównoległością wiązki rozpraszanej. Opierając się na tem, że na tej samej aparaturze otrzymywałem prążki o depoleryzacji q < 0,10, oceniam górną granicę tej omyłki na 8%.

II. Wyniki.

1. Wszystkie zaobserwowane prążki Ramana można przyporządkować dwom częstościom

 $Ir_1 = 659$ ,  $Ir_2 = 802$ .

2. Natężenia, odpowiadające tym dwu częstościom, są różne. Oznaczając przez  $J_a(Av)$  natężenie wiązki, rozproszonej w kierunku prostopadłym do wektora elektrycznego, otrzymujemy na podstawie pomiarów mikrofotometrycznych

$$\frac{J_a\left(\mathit{\Delta}\mathbf{r}_1\right)}{J_a\left(\mathit{\Delta}\mathbf{r}_2\right)} = 3.1$$

tak dla fali rozproszonej 2 4047, jak i dla fali 2 4359.

3. Wyniki pomiarów spółczynnika depolaryzacji  $\varphi = \frac{1}{J_{\pi}}$ są zebra-

ne w tablicy str. 89. Liczby tej tablicy wykazują, że prążki, odpowiadające różnym falom rozpraszanym i dwu różnym częstościom  $\Delta r$  posiadają ten sam stopień depolaryzacji. W wyniku tym znajdujemy potwierdzenie prostolinjowej budowy cząsteczki  $CS_2$ .

4. Wszystkie prążki ramanowskie występują również w wiązce rozproszonej równolegle do wektora elektrycznego  $E_o$ . Natężenie ich przenosi 30  $_0^o$  natężenia prążków wiązki, rozproszonej prostopadle do  $E_o$ .

Jak należało tego oczekiwać, spółczynnik depolaryzacji o prążków tej wiązki jest bliski jedności.

Pomiary wykazują, iż dla każdego prążka mamy

$$J_{b\pi} = J_{b\pi} = J_{a\pi} < J_{a\pi}.$$

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rekopis otrzymany dn. 8 sierpnia 1931.



Janina Parysówna.

# O serjach rezonansowych pary bizmutu.

Über die Resonanzserien des Wismutdampies.

Zusammenfassung.

Die Bandenfluorescenz des *Bi*-Dampfes wurde von R. Rao und A. L. Narrayan beobachtet<sup>1</sup>). Mc. Lennan erhielt ein Fluorescenzspektrum des *Bi*-Dampfes, das aus 18 scharfen Linien bestand<sup>2</sup>). Die Frage nach der Entstehung dieses Spektrums wurde keiner näheren Diskussion unterworfen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Resonanzfluorescenz des Bi-Dampfes näher untersucht<sup>3</sup>).

Gesättigter Bi-Dampf, in einem Quarzgefäss (N, Abb. I.) enthalten, wurde bis zur Temperatur von  $800^{\circ}C$  erhitzt und durch eine Quecksilberlampe von grosser Leistung (L, Abb. I.) erregt. Beim Vorbereiten des Quarzgefässes wurden die üblichen Vorsichtsmassregeln getroffen.

Es wurden zwei Resonanzserien erhalten: eine Triplett- und eine Dublettserie; die erste durch die Linie 4358 Å, die zweite durch die Linie 5461 Å erregt. Die experimentelle Untersuchung lässt darauf schliessen, dass wir im Falle der ersten Serie mit einer scheinbaren, durch Überlagerung von zwei Dublettserien enstandenen, Triplettserie zu tun haben.

Sie besteht aus 12 positiven Gliedern, deren mittlere Linien aus zwei unaufgelösten Linien zusammengesetzt sind. Diese Deutung wird durch folgende Tatsachen bekräftigt:

1º. Die Intensität der Triplett-Mittellinie ist grösser als die der Seitenlinien.

2<sup>0</sup>. Die erregende Linie liegt auf dem Zweige mittleren Linien der Funktion: r = f(p), wobei p die Kernschwingungszahl bedeutet.

<sup>1)</sup> Siehe Fussnoten S. 95.

<sup>\*)</sup> Siehe Fussnoten S. 95.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Eine kurze Notiz über die vorliegende Arbeit erschien in der Zeitschrift "Wszechświat" 2, 1931. (Februar).

 $3^{0}$  Die Annahme, dass wir hier mit einer Rotations-Triplettserie zu tun haben, führt zu dem Ergebnis, dass die Rotationsquantenzahl m=437 ist, was als unwarscheinlich angesehen werden muss.

Die Struktur der Tripletts aller Serienglieder weist keine Unterschiede auf. Im zweiten, siebenten und zehnten Glied fehlen gleichzeitig beide Rotationsdubletts; es wurde daher angenommen, dass beide Serien 4358 sich nur durch verschiedene Stufen der Molekülrotationsenergie unterscheiden, der Elektronensprung jedoch, sowie die Änderung der Kernschwingungsenergie des Moleküls in beiden Serien dieselben sind. Die Anwesenheit von antistokeschen Gliedern wurde nicht festgestellt, was zur Annahme führt, die Linie 4358 Å sei vom Molekül im schwingungslosen Zustand absorbiert. Auf Grund dieser Annahme wurde für die beiden Serien folgende Formel abgeleitet:

$$p = 23092, 0 - 309, 16\left(p + \frac{1}{2}\right) + 1,408\left(p + \frac{1}{2}\right) - 0,0304\left(p + \frac{1}{2}\right),$$

$$p = 0, 1, 2...$$
(I)

Die Dublettserie, die durch die Linie 5461 Å erregt wird, erstreckt sich von etwa 5170 Å bis zur Grenze der Empfindlichkeit der Platte nach der Richtung der langen Wellen hin. Sie besteht aus fünf positiven und sechs negativen Gliedern. Es ist unwahrscheinlich, dass die Serie noch weitere, auf der Platte unsichtbare, antistokesche Glieder enthält, da die ersten Glieder eine bedeutende Intensität aufweisen. Indem wir annehmen, dass die Absorption der Linie 5461 Å dem Molekülsprung vom sechsten Energieniveau der Kernschwingung als Anfangszustand entspricht, erhalten wir folgende Serienformel:

$$\nu = 19422,4 - 173,30 \left( p + \frac{I}{2} \right) + 0,324 \left( p + \frac{I}{2} \right)^2 - 0,0075 \left( p + \frac{I}{2} \right),$$

$$p = 0,1,2,\dots$$
(2)

Der Vergleich der beiden Serienformeln liefert uns den Beweis, dass die Quanten der Kernschwingungsenergie in den Endzuständen des Moleküls für die Serien 4358 und für die Serie 5461 bedeutende Differenzen aufweisen. Die Erklärung dieser Erscheinung erfordert weitere experimentelle Forschung.

Vom Dublettabstand  $( \varDelta \nu )$  ausgehend wurde die Rotationsquantenzahl, gemäss der Beziehung

$$\Delta v = \frac{h}{2 n^2 J} \left( m' + \frac{I}{2} \right) \tag{3}$$

berechnet, wobei h die Plancksche konstante, J das Trägheitsmoment des Moleküls und m' die Rotationsquantenzahl des erregten Moleküls darstellt. Der berechnete Wert der Rotationsquantenzahl kann nur als angenähert betrachtet werden, da das Trägheitsmoment des Bi-Moleküls nicht genau bekannt ist. Für die Serien die durch die Linie 4358 Å erregt werden ist m' = 241 (die langwellige Serie), resp. 196 (die kurzwellige Serie); für die Serie 5461 ist m' = 144. Die Dublettabstände der Serie 5461 sind in allen Gliedern konstant (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen); in den Serien 4358 wird dagegen eine Abnahme der Dublettabstände mit wachsender Ordnungszahl der Glieder beobachtet. Diese Abnahme sowie der hohe Wert des Koeffizients bei  $p^3$  zeigen darauf, dass die intramolekulare Bindung bei Molekülen, die die Serie 4358 emitieren, als anharmonisch zu betrachten sei.

Neben den oben erwähnten Resonanzserien und der Atomlinie 4723 Å enthält das Fluorescenzspektrum des *Bi*-Dampfes noch eine Reihe von schwachen Linien, sowie auch eine schmale Bande, deren Entstehungsart unbekannt ist.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 21. Juli 1931.

W s t ę p. Fluorescencję pary bizmutu obserwowali pierwsi K. R. R a o i A. L. N a r r a y a n<sup>1</sup>). Wzbudzając światłem białem parę nasyconą bizmutu w temperaturze od 1300° do 1600° C otrzymali oni w obszarze od 5050 Å do 6600 Å widmo pasmowe, składające się z dwudziestu kilku pasm, gasnących w stronę czerwieni. M c. L e n n a n<sup>2</sup>), naświetlając lampą rtęciową nasyconą parę bizmutu w temperaturze 500° C, otrzymał widmo prążkowe, złożone z 18 ostrych prążków o długościach fal od 4417 Å do 4890 Å, wzbudzone przypuszczalnie przez prążek 4358 Å. Powstawania tego widma autor nie tłumaczy.

W pracy tej postawiono sobie za zadanie bliższe zbadanie fluorescencji pary bizmutu<sup>3</sup>).

Metoda doświadczalna. Prężności pary bizmutu są stosunkowo niskie, aby więc otrzymać dostatecznie jasną fluorescencję, należy wzbudzać silnem światłem parę bizmutu w wysokiej temperaturze. W tym celu posługiwano się aparaturą przedstawioną na ry-

<sup>1)</sup> R. Rao, Proc. Roy. Soc. London A. 107, 760, 1926. A. L. Narrayan, a. K. R. Rao, Phys. Ber. 6, 736, 1925.

<sup>2)</sup> J. C. Mc. Lennan, J. Walerstein a. H. Grayson Smith Phil. Mag. VII. 3, 390, 1927.

<sup>3)</sup> Komunikat wstępny ukazał się we "Wszechświecie", z. 2, 1931, (Luty).

sunku I. Naczynie kwarcowe N, zawierające bizmut, miało postać cylindra długości 30 cm, średnicy 3 cm, zamkniętego z jednej strony płasko-równoległem okienkiem kwarcowem. Przygotowano je z zachowaniem zwykłych środków ostrożności. Bizmut (H i l g e r a) wdestylowano do naczynia z małego bocznego zbiornika. Naczynie, zawierające bizmut wraz z równoległą do niego poziomą lampą rtęciową L, zostało umieszczone w piecu elektrycznym P. Używano lampy rtęciowej





typu stosowanego zwykle w Zakładzie. Natężenie prądu w lampie wynosiło 10 do 12 Å, dzielność około 800 wattów. Temperaturę wnętrza pieca wyznaczano zapomocą termoogniwa T. Posługiwano się spektrografem o dyspersji: 19 Å na mm przy 4358 Å, 50 Å na mm przy 5790 Å. Jako widma porównawcze służyły widma rtęci i helu; długości fali otrzymanych prążków wyznaczano zapomocą wzoru Hartmanna. Parę nasyconą bizmutu w temperaturze 800° C (ciśnienie 0,18 mm Hg) wzbudzano lampą rtęciową i fotografowano widmo fluorescencji 8 do 10 godzin. Przy dłuższem naświetlaniu ostrość prążków na kliszy malała.

W y n i k i. Otrzymano trzy serje rezonansowe dwójkowe, dwie wzbudzone przez prążek 4358 Å, jedną przez prążek 5461 Å, oraz szereg bardzo słabych prążków i wąskie, równozaczernione pasemko.

I. Prążek 4358 Å wzbudza pozorną serję trójkową, złożoną z dwunastu wyrazów stokesowskich. Długości fal tych prążków i ich liczby falowe są podane w tablicy I. Natężenie wyrazów serji, oceniane wzrokowo, maleje naogół, chociaż nieregularnie, w stronę fal długich. Niektóre wyrazy, t. j. drugi, siódmy i dziesiąty nie występują na kliszy, inne, np. czwarty, są znacznie słabsze niż następne. Ostatnie wyrazy serji, jedenasty i dwunasty, są tak słabe, że podane dla nich wartości liczbowe należy uważać za przybliżone.

ŵ,

eg

Serja trójek wzbudzona przez prążek 4358 Å powstaje przypuszczalnie przez nałożenie się dwóch seryj dwójek rotacyjnych. Dwa, leżące bardzo blisko siebie, prążki dwójek, pozostając nierozszczepione, stanowią wyraz środkowy trójki. Prążek środkowy trójki jest emitowany przez cząsteczki, które zarówno w stanie początkowym, przed wzbudzeniem, jak i końcowym, znajdują się na tych samych poziomach rotacyjnych. Jeden z prążków skrajnych trójki, krótkofalowy, odpowiada zmniejszeniu liczby rotacyjnej o jedność, drugi, długofalowy — wzrostowi. Za tem tłumaczeniem powstawania serji trójkowej przemawia:

1<sup>0</sup>. Natężenie prążków środkowych w trójkach jest większe niż skrajnych.

20. Przedstawiając graficznie funkcję  $\nu = f(p)$ , (p jest to liczba kwantowa oscylacyjna), stwierdzono, że prążek wzbudzający leży na gałęzi prążków środkowych.

3°. Założenie, że mamy tutaj jedną serję rezonansową trójkową, której prążki leżą na dodatniej, zerowej i ujemnej gałęzi paraboli F o rt r a t a, prowadzi do wniosku, że dla cząsteczek bizmutu liczba kwantowa rotacyjna  $m \doteq 437$ , co nie jest prawdopodobne. Zależność odległości między prążkami w dwójkach od liczby rotacyjnej będzie jeszcze omówiona niżej.

Budowa trójek we wszystkich wyrazach serji jest jednakowa, w wyrazach: drugim, siódmym i dziewiątym wypadają równocześnie obie dwójki rotacyjne, należy więc przyjąć, że dla obu seryj wzbudzonych przez prążek 4358 Å cząsteczka bizmutu znajduje się w stanie początkowym i końcowym na tych samych poziomach elektronowych i oscylacyjnych, różne są tylko poziomy rotacyjne. Ponieważ w serjach 4358 otrzymano tylko wyrazy stokesowskie, wyznaczono wzór seryjny:

$$r = 23092,0 - 309,16\left(p + \frac{1}{2}\right) + 1,408\left(p + \frac{1}{2}\right) - 0,0304\left(p + \frac{1}{2}\right),$$
  
$$p = 0,1,2,\dots$$
 (1)

w założeniu, że prążek 4358 Å zostaje pochłonięty przez cząsteczkę w stanie oscylacyjnym zerowym. Obliczone według wzoru (I) liczby falowe są podane w kolumnie 5 tablicy I (p. str. Ioo). Zgodność liczb falowych wyznaczonych i obliczonych jest zadowalająca.

2. Serja rezonansowa dwójek rotacyjnych, wzbudzona przez prążek 5461 Å, rozciąga się w obszarze od 5170 Å do granicy czułości kliszy, w stronę fal długich. Składa się ona z pięciu wyrazów stokesowskich i sześciu antistokesowskich. Długości fal i liczby falowe dla serji 5461 są podane w tablicy 2 (str. 101). Natężenie poszczególnych wyrazów, oceniane również tylko wzrokowo, ulega mniejszym wahaniom niż w serjach poprzednich; wyrazów brakujących niema. Z wykresu r = f(p) stwierdzono, że cząsteczki emitujące składowe krótkofalowe dwójki znajdują się przed wzbudzeniem i po emisji na tym samym poziomie rotacyjnym. W piątym i w siódmym wyrazie serji występuje tylko składowa krótkofalowa. Być może, iż składowa długofalowa jest niewidoczna z powodu silnego zaczernienia tła kliszy w okolicy prążka wzbudzającego. Natężenie pierwszych wyrazów serji jest znaczne, jest więc mało prawdopodobne, aby istniały dalsze, niewidoczne na kliszy, wyrazy antistokesowskie. Przyjęto więc, że pochłonięcie prążka 5461 Å odpowiada skokowi cząsteczki z szóstego poziomu oscylacyjnego. Przy tem założeniu wyznaczono wzór servjny:

$$r = 19422.4 - 173.30 \left( p + \frac{1}{2} \right) + 0.324 \left( p + \frac{1}{2} \right)^2 - 0.0075 \left( p + \frac{1}{2} \right)^3,$$
  
$$p = 0, 1, 2, \dots$$
(2)

Dla serji 5461, tak jak i dla poprzednich, różnice pomiędzy wyznaczonemi wartościami na liczby falowe i obliczonemi według wzoru (2) nie przekraczają granicy błędów doświadczalnych (tabl. 1, kolumny 3 i 5).

3. Z porównania wzorów seryjnych (I) i (2) jest rzeczą widoczną, że odległości pomiędzy poziomami oscylacyjnymi cząsteczki w stanach końcowych dla seryj 4358 i dla serji 5461 różnią się znacznie. Wytłumaczenie tego zjawiska wymaga dalszego opracowania doświadczalnego. Z odległości między prążkami w dwójkach wyznaczono liczbę kwantową rotacyjną dla wszystkich trzech seryj. Jak wiadomo, odległość w dwójkach rotacyjnych dv, wynosi:

$$A r = \frac{h}{2\pi^2 J} \left( m' + \frac{r}{2} \right); \tag{3}$$

*h* oznacza tu stałą Plancka, *J* moment bezwładności cząsteczki, *m'* liczbę kwantową rotacyjną cząsteczki wzbudzonej. Moment bezwładności cząsteczki bizmutu nie jest dotychczas znany, obliczono go w przybliżeniu zakładając, że cząsteczki bizmutu w stanie pary, w temperaturze 800° *C* są dwuatomowe, a odległość między atomami w cząsteczce jest około 10% mniejsza od najmniejszej odległości między atomami w kryształach<sup>1</sup>), wynosi więc 2,8.10<sup>-6</sup> cm. Dla seryj wzbudzonych przez prążek 4358 Å *m'*=241 (serja długofalowa) i *m'*=196 (serja krótkofalowa), dla serji 5461 *m'*=144. Z zasady ekwipartycji energji wynika, że w temperaturze 800° *C* liczba rotacyjna *m*=190. Znalezione w obu przypadkach wartości są więc tego samego rzędu.

<sup>1</sup>) R. W. James, Phil. Mag. VI. 42, 193. 1921.

Odległości w dwójkach rotacyjnych w serji 5461 są, w granicach błędów, wielkością stałą dla wszystkich wyrazów serji (tabl. 2, kol. 4), natomiast w serjach 4358 (tabl. 1, kol. 4) maleją one ze wzrostem numeru porządkowego wyrazu. Ze spadku  $\Delta r$  i dużego spółczynnika przy  $p^3$  możnaby wnioskować, że więzy międzyatomowe w cząsteczkach, posiadających wielką energję rotacyjną (emitujących serje 4358) są anharmoniczne.

4. Oprócz trzech seryj rezonansowych i prążka atomowego 4723 A występuje we fluorescencji bizmutu, w warunkach wyżej opisanych, pomiędzy wyrazami serji 5461 szereg bardzo słabych, w regularnych odstępach, prążków i wąskie, równozaczernione pasemko, przylegające do ósmego wyrazu serji. Pochodzenie tych prążków i pasma nie jest znane.

Fotografowano również widmo fluorescencji pary bizmutu w temperaturach 600° i 900° C. Odpowiednie ciśnienia pary nasyconej wynoszą: 1,5.10<sup>-1</sup> mm i 1,1 mm. Otrzymane fotografje różniły się od poprzednich tylko natężeniem; przy 600° C widmo było znacznie słabsze, przy 900° silniejsze niż przy 800° C.

5. Błędy popełniane przy wyznaczaniu długości fali zależały od położenia danego prążka, jego natężenia i ostrości. Dla seryj 4358 błąd nie przekraczał I Å, dla serji 5461 wynosił do 2 Å, za wyjątkiem ostatnich wyrazów, które wyznaczono mniej dokładnie. Błąd popełniany przy wyznaczaniu  $\Delta \nu$  nie przekraczał 2 cm<sup>-1</sup>.

Zestawienie wyników.

Znaleziono trzy serje rezonansowe dwójek rotacyjnych pary bizmutu: dwie wzbudzone przez prążek 4358 Å, jedną przez prążek 5461 Å i wyznaczono dla nich wzory seryjne.

Stwierdzono, że kwanty oscylacyjne w stanach końcowych cząsteczek dla seryj 4358 i serji 5461 są różne.

Wyznaczono odległości w dwójkach rotacyjnych i obliczono w przybliżeniu, odpowiadające badanym serjom, liczby kwantowe rotacyjne.

Stwierdzono, że w serjach 4358 odległości między prążkami w dwójkach maleją ze wzrostem liczby porządkowej wyrazu serji. Jest to przypuszczalnie wynikiem anharmoniczności więzów międzyatomowych w cząsteczkach, posiadających dużą energję ruchu obrotowego. We wzorze seryjnym wyraża się to dużym spółczynnikiem przy  $p^3$ .

Oprócz seryj rezonansowych otrzymano we fluorescencji bizmutu prążek atomowy 4723 Å, szereg bardzo słabych prążków i wąskie pasmo.

Panu Profesorowi Dr. S. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu tej pracy i za cenne wskazówki, udzielone mi podczas jej wykonywania.

# Tablica I.

Serje rezonansowe wzbudzone przez prążek rtęciowy 4358,34 Å.

Numer porz.	λ <sub>pow.</sub> Å	r <sub>próż.</sub> cm <sup>-1</sup> wyznaczone	⊿וי cm 1	<sub>ľpróž.</sub> cm <sup>– t</sup> obliczone
I	4414,16 4417,34 4421,28	22647,6 22631,3 22611,2	16,3 20,1	22631,3
2				22327,4
3	4535,43 4538,66 4542,7 <sup>8</sup>	22042,1 22026,4 22006,4	15,7 20,0	22025,9
4	4597,89 4601,29 4605,42	21742,7 21726,6 21707,1	16,1 19,5	21726,5
5	4661,61 4665,15 4669,43	21445,5 21429,2 21409,6	16,3 19,6	21429,2
6	4727,33 4730,55 4734,61	21147,3 21133,0 21114,8	14,3 18,2	21133,6
7				20839,7
8	4861,86 4865,42 4869,90	20562,2 20547,4 20528,2	14,8 19,2	20547,2
9	4931,55 4935,34 4939,57	20271,6 20256,1 20238,7	15,5 17,4	20256,0
IO				19965,8
II	5076,5 5079,6 5083,4	19693 19681 19666	12 15	19676,6
12	5149,7 5153,9 5158,1	19413 19397 19381	16 16	19388,1
### Tablica 2.

Serja rezonansowa wzbudzona przez prążek rtęciowy 5460,74 Å.

Numer porz.	λ <sub>pow.</sub> Å	<sub>Vpróż,</sub> cm <sup>-r</sup> wyznaczene	⊿ r cm <sup>-r</sup>	r <sub>próż.</sub> cm <sup>-1</sup> obliczone
0	5170,32 5173,47	19335,1 19327,7	II,4	19335,8
1	5216,46 5219,87	19164,4 19152,0	12,4	19163,2
2	5263,80 5266,93	18992,1 18980,8	11,3	18991,1
3	5312,46 5316,10	18818,1 18805,3	12,8	18819,5
4	5361,23 5364,99	18646,9 18633,9	13,0	18648,4
5	5410,01	18478,8		18477,9
Hg	5460,74	18309,0		18307,7
7	5511,81	18137,5		18137,8
8	5564,09 5568,52	17967,1 17952,8	14,3	17968,3
9	5616,57 5620,26	17799,3 177 <sup>8</sup> 7,5	11,8	17799,1
10	5671,71 5675,78	17626,2 17613,5	12,7	17630,1
II	5722,67 5726,50	17469,3 17457,6	11,7	17461,4

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego. Rękopis otrzymany dn. 21 lipca 1931.



Barbara Schmidtówna.

### O budowie krystalicznej drzewa.

Über die Kristallstruktur des Holzes.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen von Pieńkowski<sup>1</sup>) zeigten, dass der Gleichrichtungsgrad der Cellulosekristalle von der Dicke der Jahresschicht des Holzes abhängt und mit der Kompaktheit des letzteren wächst.

Dieselben Experimente, die für einige andere Holzgattungen (Erlen, Buchen, Birken) unternommen wurden, ergaben gleiche Resultate.

Es wurde weiter festgestellt, dass innerhalb derselben Jahresschicht der Gleichrichtungsgrad sich ändert. Für Eschen- und Ulmenholz weist der Sommer-, für Föhren- und Erlenholz der Frühlingszuwachs eine exaktere Gleichrichtung auf. Die Gleichrichtung ist im allgemeinen immer grösser in den kompakten Teilen. Die Figuren 3 und 4 stellen Röntgendiagramme der Eschen- und Föhrenproben dar, die von den beiden obengenannten Teilen ausgeschnitten waren.

Man kann jedoch beobachten, dass in derselben Jahresschicht der Gleichrichtungsgrad von der Dicke der Jahresschicht abhängt, wie man es auf der Fig. 4 sieht. Die Ziffern auf den Figuren geben die Dicke der Jahresschicht im untersuchten Punkte an.

Man untersuchte weiter die Abhängigkeit der Zugfestigkeit des Holzes von dem Gleichrichtungsgrad.

Um die Zugfestigkeit zu messen, wurden Holzplatten von der in Fig. 5 angegebenen Gestalt verwendet, wo auch die zur Befestigung der Proben dienenden Griffe sichtbar sind. Mittels der Zugmaschine von Amsler wurde die zum Auseinanderreissen der Holzplatten nötige Kraft mit einer Genauigkeit von 0,5 kg gemessen. Die Kraft war von der Grössenordnung von 50 bis 100 kg, je nach dem Querschnitt der Platten und der Holzgattung. Die Durchmesser wurden mittels einer

1) Pieńkowski, ZS. f. Phys. 63, 610, 1930; Spraw. P. T. F. V. 275, 1931.

Mikrometerschraube bis auf 0,01 mm genau bestimmt. Der Querschnitt der Holzproben betrug zwischen 2 und 7 mm<sup>2</sup>. Da jedoch die Holzplatten nicht genau planparallel waren, muss man den Fehler der ganzen Messung zu etwa 10 % ansetzen.

Das Holz wurde anfangs vor und nach dem Auseinanderreissen röntgenographisch untersucht, da aber keine Unterschiede festgestellt wurden, nahm man weiterhin die Diagramme nur nach dem Auseinanderreissen auf. Die Intensitätsmaxima auf den Kreisringen wachsen bei Zunahme der Zugfestigkeit (Fig. 6).

Als vorläufiges Mass der Gleichrichtung wurde die halbe Breite des Maximums der Mikrophotometerkurve angenommen  $\binom{1}{2}[\Delta \varphi]$ . In Fig. 7 ist die Abhängigkeit dieser Grösse von der Zugfestigkeit dargestellt. Wie man sieht, wächst die Festigkeit der betreffenden Holzprobe mit dem Gleichrichtungsgrad. Die Kurve ist an den aus verschiedenen Teilen des Frühlingszuwachses eines Faserbandes ausgeschnittenen Föhrenholzproben aufgenommen.

Herrn Prof. S. Pieńkowski möchte ich für die Anweisung des Themas und die wertvollen Ratschläge während der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ich danke auch Herrn Prof. W. Broniewski, dem Leiter der technischen Metallurgie-Anstalt, für die Überlassung der zu den Zugfestigkeitsmessungen benötigten Apparate.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 20. Juli 1931.

Badania prof. Pieńkowskiego nad budową krystaliczną drzewa<sup>1</sup>) wykazały, iż stopień uporządkowania krystalitów celulozy pozostaje w związku z budową anatomiczną drzewa. Sosna i świerk wykazują doskonalsze uporządkowanie w warstwach rocznych cieńszych, wiąz, brzóst i jesion — w grubszych. Interpretując otrzymane wyniki na podstawie danych technologji drzewa, prof. Pieńkowski doszedł do wniosku, że uporządkowanie krystalitów celulozy zwiększa się wraz ze ścisłością drzewa oraz że krystality te stanowią zbiór uporządkowany w stosunku do ścianek komórki.

Pracę niniejszą podjęto celem bliższego zbadania powyższych zależności.

Płytki drzewa grubości około 0,5 cm były prześwietlane wiązką promieni X o średnicy 1 mm w kierunku prostopadłym do włókien. Promieni X dostarczała lampa Coolidge'a z antikatodą miedzianą pod napięciem 30 KV i przy prądzie 15 mA.

1) S. Pieńkowski, Spraw. P.T.F. V, 275, 1931; ZS. f.Phys. 63, 610, 1930.

Po 10—12 godzinnej ekspozycji otrzymywano klisze o dobrze wykształconych pierścieniach. Aby mierzyć rozkład natężeń wzdłuż pierścieni, zbudowano specjalny przyrząd<sup>1</sup>) dostosowany do mikrofotometru Molla. Mechanizm zegarowy, miast przesuwać kliszę, obracał ją dokoła osi, dzięki czemu wiązka światła, padająca na termoelement, przesuwała się wzdłuż pierścienia. Otrzymywano tym sposobem krzywe mikrofotometryczne jak na rys. 4 i 6.

Stosując te metody, zbadano kilka gatunków drzew: olchę, buk, brzozę. Ze względu na swą budowę anatomiczną należą one do kategorji drzew, w których uporządkowanie krystalitów celulozy winno być lepsze w warstwach rocznych cieńszych. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, iż istotnie stopień uporządkowania jest większy w słojach o mniejszym przyroście rocznym.

Zajęto się dalej zbadaniem zmian, jakie powinny zachodzić w uporządkowaniu, gdy wzdłuż tej samej warstwy rocznej przechodzimy od punktu A do punktu B (rys. I). Jako materjału użyto sosny o ekscentrycznie wykształconych & warstwach rocznych, tak że grubość ich w punkcie A wynosiła 0,4 mm, w punkcie B - 3 mm. Okazało się, że uporządkowanie stopniowo wzrasta przy zbliżaniu się do punktu A, gdzie osiąga maximum (najmniejsza grubość warstw).



W jednym jedynie punkcie otrzymano wynik nieoczekiwany: dwie sąsiednie próbki miały zupełnie różny stopień uporządkowania. Po bliższem zbadaniu okazało się, że były one wycięte nie z tej samej części warstwy rocznej, lecz jedna z wiosennego, druga z letniego przyrostu.





Przyrost wiosenny

Przyrost letni

#### Rys. 2. Sosna

1) Bliższy opis i rysunek: S. Pieńkowski, Spraw. P. T. F., I. c.

Wynik ten wskazywał, że między stopniem uporządkowania krystalitów celulozy w obrębie tej samej warstwy rocznej muszą istnieć daleko idące różnice, w zależności od pory roku w jakiej dane komórki narastały.

Rzeczywiście, płytki wycięte z części wiosennej i letniej na tym samym promieniu dały po prześwietleniu promieniami X zupełnie różne rentgenogramy (rys. 2). Doświadczenia powtórzono dla różnych próbek sosny i zawsze część wiosenna, ścisła, dawała uporządkowanie znacznie lepsze niż część letnia. Tak samo zupełnie zachowuje się olcha, natomiast dla jesionu i wiązu zmiany zachodzą w kierunku odwrotnym (rys. 3). Zawsze jednak drzewo ścisłe jest lepiej uporządkowane.





.

Przyrost letni

Rys. 3. Jesion

Wobec tego wyniku należało powtórzyć próby z sosną o ekscentrycznych warstwach, biorąc pod uwagę oddzielnie każdą z części warstwy



rocznej. Wykonano to, przyczem okazało się, że zarówno w jednej, jak i w drugiej części są zmiany w stopniu uporządkowania w zależności od grubości warstwy rocznej, przyczem większe różnice występują w części wiosennej. Krzywe mikrofotometryczne (rys. 4) przedstawiają rozkład natężeń wzdłuż pierścienia oo2 dla próbek wyciętych z wiosennej części sosny. Najostrzejsze maximum (najlepsze uporządkowanie) wykazuje krzywa, odpowiadająca najcieńszej warstwie 1,5 mm. Poprzednio zatem obserwowane zmiany stopnia uporządkowania w zależności od grubości warstwy rocznej należy przypisać wpływowi dwu czynników:

- procentowej zawartości komórek z przyrostu letniego i wiosennego,
- 2) zmianom w obrębie tej samej części warstwy rocznej.

Jak już wyżej zaznaczono, z badań tych i poprzednich wynikało zupełnie jasno, iż stopień uporządkowania krystalitów celulozy wzmaga się wraz ze ścisłością drzewa. Ścisłość jednak jest tą cechą, od której zależy wartość drzewa jako tworzywa, jego własności mechaniczne, jak wytrzymałość i t. d. Nasuwało się więc pytanie, czy nie istnieje jakiś bezpośredni związek między stopniem uporządkowania i własnościami mechanicznemi drzewa, podobnie jak to ma miejsce dla metali. Wiemy przecież, jak duży wpływ na zwiększenie wytrzymałości ma walcowanie, co tłumaczymy porządkowaniem kryształów.

Gdy mamy do czynienia z drzewem, trudność polega na tem, że stopień uporządkowania zmienia się w obrębie tej samej warstwy rocznej, należało zatem zbadać płytki, wycięte z tej samej części słoja, których grubość zatem nie przekraczała kilku dziesiątych milimetra.

Aby zmierzyć ich wytrzymałość na rozerwanie, nadawano płytkom kształt wskazany na rys. 5, gdzie widzimy również uchwyty, w których próbki były zaciskane. Całość zamocowywano w szczękach maszyny

probierczej Amslera, która pozwalała odczytać siłę rozrywającąz dokładnością do 0,5 kg. Siły występujące były rzędu 50—100 kg, zależnie od przekroju próbki oraz rodzaju drzewa. Przekrój mierzono śrubą mikrometryczną z dokładnością do 0,01 mm. Badane próbki miały przekroje od 2 do 7 mm<sup>2</sup>. Ponieważ jednak ścianki próbek nie były dokładnie równoległe, należy błąd całego pomiaru przyjąć jako 10%.

Drzewo prześwietlane było promieniami X przed rozerwaniem i po rozerwaniu. Ponieważ nie zachodziły dostrzegalne zmiany, prześwietlano je później tylko po rozerwaniu. Maxima krzywych mikrofotometrycznych, otrzymanych z tych zdjęć, zaostrzały się w miarę wzrostu wytrzymałości próbki (rys. 6).



Rys. 5.



Jako prowizoryczną miarę stopnia uporządkowania przyjęto połówkowa szerokość maximum krzywej  $\frac{1}{2} \left[ \bigtriangleup q \right]$ . Na wykresie (rys. 7) mamy



zależność tej właśnie wielkości od wytrzymałości. Widzimy, iż wraz ze wzrostem stopnia uporządkowania wzmaga się wytrzymałość.

Podana krzywa dotyczy próbek wycinanych z różnych punktów wiosennej części warstwy rocznej tej samej sosny. Dla części letniej nie udało się dotychczas otrzymać bezspornych rezultatów ze względu na ogromną kruchość drewna, co wysoce utrudnia pomiar wytrzymałości.

Streszczenie wyników.

- I) Stopień uporządkowania krystalitów celulozy dla olchy, buku i brzozy jest większy w drzewie o przyroście rocznym mniejszym.
- 2) W obrębie tej samej warstwy rocznej stopień uporządkowania zmienia się: dla sosny i olchy lepsze uporządkowanie wykazuje część wiosenna, dla jesionu i wiązu — część jesienna. Ogólnie: lepsze uporządkowanie wykazuje część ściślejsza.

3) Wytrzymałość na rozerwanie wzrasta wraz ze stopniem uporządkowania krystalitów celulozy.

Panu Profesorowi S. Pieńkowskiemu składam najserdeczniejsze podziękowanie za wskazanie tematu i światłe kierownictwo pracą.

Dziękuję również Panu Prof. Broniewskiemu, Kierownikowi Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej za pozwolenie dokonania pomiarów wytrzymałości, oraz Panu inż. Wesołowskiemu, asystentowi tegoż Zakładu, za chętną pomoc.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 20 lipca 1931



#### W. Kapuściński.

## O czasie zaniku fluorescencji pary kadmu').

Über die Nachleuchtdauer der Cd-Damp/fluoreszenz<sup>2</sup>).

#### Zusammenfassung.

Zum Zweck der Bestimmung der Nachleuchtdauer der sichtbaren Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes wurde eine phosphoroskopische Methode angewandt. Die Fluoreszenz wurde im Gefäss A (Abb. 1) durch den Funken E, erregt, der nut in dem Augenblick übersprang, wenn eine am Umfang einer schnellrotierenden Scheibe T angebrachte Elektrode e die feste Elektrode e' passierte. Das Fluoreszenzlicht wurde auf ein mit der Scheibe T fest verbundenes totalreflektierendes Prisma P geworfen; das Bild des schmalen Fluoreszenzbündels wurde dann auf der photographischen Platte Ph erhalten. Das Nachleuchten der Fluoreszenz macht sich in der einseitigen Verbreiterung dieses Bildes bemerkbar (Abb. 2); die mikrophotometrisch bestimmte Intensitätsverteilung in dem verbreiterten Bilde, eventuell auf die nicht vollkommene Synchronisierung des erregenden Funkens mit der Umdrehung der Scheibe bzw. des Prismas, korrigiert, ergibt die wahre Zeitevolutionskurve der Fluoreszenz. Um den Grad der Synchronisierung beurteilen zu können, wurde das erregende Licht an einem Stück Metalldraht f (Abb. 1) zerstreut; das Bild des Drahtstückes zeigte bei der Umdrehung des Motors eine kleine Verbreiterung (a, Abb. 2), die jedoch im Vergleich mit der breiten Abschattierung des Fluoreszenzbildes ganz unbedeutend war.

Die zur Zeit erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen (vgl. Abb. 3): Die maximale Intensität der sichtbaren Bandenfluoreszenz fällt nicht mit dem Moment der maximalen Erregung zusammen, sondern ist um etwa 3.10<sup>-5</sup> sec verzögert (die "Dunkelzeit" in der Fluoreszenzerregung). Das Abklingen der Fluoreszenz geht schneller

<sup>1)</sup> Krótka notatka ukazała się w Naturwissenschaften, 19, 400, 1931.

<sup>2)</sup> Eine kurze Mitteilung wurde im April 1931 in den Naturwissenschaften, 19. 400, 1931, publiziert.

vor sich bei Erhöhung der Dichte: die Halbwertszeit, vom Maximum an gerechnet, beträgt ungefähr 1,3.10<sup>-4</sup> sec bei 70 mm und etwa 0,8.10<sup>-4</sup> sec bei 400 mm Cadmiumdampfdruck. Die Gestalt der Abklingungskurven unterscheidet sich wenigstens im weiteren Verlauf, nur wenig von einer Exponentialkurve.

Die lange Nachleuchtdauer der blauen Cd-Dampffluoreszenz, sowie deren eigentümliches Anklingen zeigen darauf hin, dass die Erscheinung einen nicht elementaren Charakter aufweist, sondern erst nach einer relativ langdauernden Evolution der Träger zustande kommt.

Es mag hier bemerkt werden, dass die ultraviolette Bandenfluoreszenz des Cd-Dampfes, sowie auch die Linien fluoreszenz des Zink dampfes, keine mittels der angewandten Methode messbare Nachleuchtdauer besitzen; deren obere Grenze muss also jedenfalls unterhalb 10<sup>-5</sup> sec fallen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 2. Juni 1931.

Wobec istnienia wybitnych analogij pomiędzy zjawiskami fluorescencyjnemi w parach rtęci oraz kadmu, nasuwało się przypuszczenie, że fluorescencja pary Cd o widmie pasmowem w dziedzinie widzialnej powinnaby posiadać stosunkowo długi czas zaniku, poddający się już pomiarom przy pomocy metod fosforoskopowych. Istotnie opisane poniżej próby zmierzenia tego czasu doprowadziły do wyników pozytywnych.



Rys. 1

Naczyńko kwarcowe A (rys. 1), zawierające parę Cd, umieszczone w piecu F, było naświetlane iskrą skondensowaną  $E_1$ , bijącą wyłącznie w chwili, gdy elektroda ruchowa e, przymocowana na obwodzie szybko (2800 obr./min.) wirującej tarczy T, mijała elektrodę nieruchomą e'. Zszeregowanie obu przerw iskrowych  $E_1$  i  $E_2$  pozwalało więc na dokładne zsynchronizowanie błysków światła wzbudzającego fluorescencję z obrotem tarczy T. Na osi motoru M obraca się, sztywnie połączony z tarczą, pryzmat o całkowitem odbiciu P, który odrzuca światło fluorescencji na kliszę fotograficzną Ph. Tuż przed okienkiem O naczyńka A znajduje się wąska (około 0,5 mm) pozioma szczelina, dzięki czemu wiązka fluorescencyjna w naczyńku, widziana od strony pryzmatu, oraz obraz jej, rzucony na kliszę przez soczewkę  $L_2$ , posiada również szerokość niewielką.

Wobec sztywnego połączenia pryzmatu z tarczą, każdemu położeniu ("azymutowi") tarczy odpowiada jedno określone położenie poziomego obrazu wiązki fluorescencyjnej na kliszy; wszystkie te obrazy są do siebie (prawie) równoległe i przesunięte względem siebie w kierunku pionowym.

Przypuśćmy na chwilę, że świecenie, wzbudzone w naczyńku przez iskrę  $E_1$  w chwili mijania się elektrod *e* i *e'* ("azymut tarczy zero") jest zjawiskiem "momentalnem", nie wykazującem żadnego opóźnienia: wówczas na kliszy zaznacza się przy każdym obrocie tarczy jeden obraz wiązki świetlnej, dokładnie w tem samem miejscu kliszy, odpowiadającem "azymutowi zero" tarczy i pryzmatu. Jeżeli jednak świecenie trwa po wzbudzeniu przez czas dłuższy od 10<sup>-5</sup> sek, to pomimo, że elektrody *e* i *e'* zdążyły się oddalić od siebie, obraz gasnącej stopniowo wiązki padać będzie na miejsca kliszy oddalone coraz bardziej od obrazu pierwotnego ku górze, wzgl. ku dołowi. W ten sposób na kliszy otrzymamy zamiast wąskiego ostrego obrazu wiązki, smugę rozmytą z jednej strony (rys. 2), w której spadek natężenia w przestrzeni charakteryzuje gaśnięcie świecenia w czasie.

Z danych geometrycznych aparatury można natychmiast wyznaczyć zależność pomiędzy miejscem na kliszy, a odpowiadającym mu, azymutem tarczy", wzgl. czasem. Na tych samych kliszach, co świecenie fluorescencji, fotografowano układ znaczków fotometrycznych (o natężeniu zmienianem przy b =pomocy nikoli), otrzymanych przy użyciu światła żarówki, przepuszczonego przez filtr niebieski (barwa badanej fluorescencji!). Rozszerzoną smugę fluorescencyjną fotometrowano w kierunku osi "czasu" na



trzech odległościach od początku, poczem trzy otrzymane w ten sposób krzywe rozkładu natężeń redukowano do jednej. Przebieg ich wykazywał naogół dobrą zgodność. Znajdujemy go na rys. 3 dla dwóch różnych gęstości pary Cd (ciśnienie pary nasyconej około 70 i 400 mm), przyczem krzywą II rozciągnięto w kierunku osi rzędnych tak, aby maxima przypadały na jednakowej wysokości. Strzałka " $Exc_{max}$ " odpowiada "azymutowi" tarczy, przy którym istnieje największe prawdopodobieństwo uderzenia iskry wzbudzającej  $E_1$ .

Z przytoczonych krzywych widać, że: 1<sup>0</sup> zanik w czasie fluorescencji widzialnej pary *Cd* jest szybszy przy większej gęstości pary (czas



zaniku połowicznego, liczony od maximum, wynosi dla  $\phi = 70$  mm około 1,3.10<sup>-4</sup> sek, dla  $\phi = 400$  mm 0,8.10<sup>-4</sup> sek; 2<sup>0</sup> krzywa zaniku zbliża się, zwłaszcza w dalszym przebiegu, do postaci krzywej wykładniczej, jakkolwiek dzięki spłaszczeniu maximum w jego pobliżu spadek jest powolniejszy; 3<sup>0</sup> maximum natężenia fluorescencji nie schodzi się w czasie z maximum wzbudzenia, lecz jest względem tego ostatniego opóźnione o około 3.10<sup>-5</sup> sek. ("przerwa ciemna we fluorescencji").

Główną trudność doświadczalną opisanej metody fosforoskopowej stanowi otrzymanie możliwie dokładnej synchronizacji uderzenia iskry  $E_1$  z obrotem tarczy; nawet w przypadku "bezczasowego" świecenia obraz na kliszy ulega pewnemu zatarciu. Aby wyznaczyć stopień desynchronizacji i ocenić jego wpływ na krzywą ewolucji fluorescencji, umieszczono tuż przed okienkiem O naczyńka poziomy drucik *t* (rys. I); światło iskry  $E_1$  ulegało na nim rozproszeniu "bezczasowemu", dając na kliszy obraz ostry (*b*, rys. 2), przy układzie nieruchomym, wzgl. nieco rozmyty symetrycznie (*a*, rys. I), gdy tarcza była w ruchu. Szerokość tego ostatniego obrazu wskazuje na dokładność synchronizacji; krzywa rozkładu

natężeń, otrzymana przez fotometrowanie obrazu w kierunku poprzecznym, daje bezpośrednio prawdopodobieństwo uderzenia iskry  $E_1$  przy różnych "azymutach". Dokładność synchronizacji zależy od szerokości przerw iskrowych  $E_1$  i  $E_2$ , rodzaju i stanu elektrod, wysokości napięcia i t. d. Łatwo widzieć, że ten stopień zatarcia się obrazu, wynikającego z niedoskonałej synchronizacji, jaki widzimy np. na rys. 2, nie może posiadać, praktycznie biorąc, wpływu na charakter przebiegu krzywej ewolucji fluorescencji.

Przy możliwie dokladnej analizie krzywej zaniku fluorescencji, otrzymanej bezpośrednio z fotometrowania rozszerzonego obrazu wiązki, należałoby uwzględnić, oprócz wpływu niedokładnej synchronizacji, ("krzywa prawdopodobieństwa bicia iskry w zależności od azymutu"), również rozkład natężeń w samej (nierozszerzonej) wiązce fluorescencyjnej (fotometrowanej w kierunku poprzecznym). Pod względem matematycznym, zadanie wyznaczenia rzeczywistej krzywej ewolucji fluorescencji w czasie sprowadza się do rozwiązania pewnego równania całkowego typu Volterry; aproksymując krzywe przez pewne proste funkcje (jak np. 1. i t.p.), można zagadnienie sprowadzić do postaci prostszej. Uwzględnienie tych poprawek posiada szczególnie ważne znaczenie wówczas, gdy czas zaniku badanego świecenia jest krótki, a wiec wynikające zeń rozmycie wiązki fluorescencyjnej porównywalne z rozmyciem wskutek niedokładnej synchronizacji. W każdym razie, czas zaniku, wynoszący około 10<sup>-5</sup> sek, dałby się jeszcze w tych warunkach stwierdzić i wymierzyć z dokładnością  $\pm$  0,5.10<sup>-5</sup> sek.

Na rys. 2 ślad b drucika i (rys. 1) otrzymano przy nieruchomej tarczy i małym "azymucie" ujemnym: azymutowi temu odpowiada położenie wiązki fluorescencyjnej B (rys. 2). b i B odgrywają przy fotometrowaniu rolę zasadniczych punktów odniesienia, względem których liczymy przesunięcia (czasy). Z rys. 2 widać odrazu, że różnica azymutów pomiędzy b, a maximum częstości iskier a ("maximum wzbudzenia"), jest znacznie mniejsza, niż odstęp pomiędzy jakimś punktem wiązki B a maximum natężenia w rozmytym obrazie tejże wiązki. Ujawnia się tu właśnie wspomniane już zjawisko "przerwy ciemnej" we fluorescencji.

Wypada jeszcze nadmienić, że fluorescencja pasmowa nadfiołk o wa parv Cd (wyodrębniona od fluorescencji widzialnej przy pomocy filtru z pary bromu) nie dała mierzalnego rozszerzenia obrazu wiązki. Podobnie negatywny wynik otrzymano dla fluorescencji prążkowe j pary c y n k u. Czas zaniku tych zjawisk fluorescencyjnych przypada zatem, jak zresztą należało tego oczekiwać, poniżej 10<sup>-5</sup> sek. Długi czas świecenia fluorescencji pasmowej widzialnej pary Cd, jak również przebieg krzywej jej ewolucji, wskazuje na nie-elementarny charakter tego zjawiska.

8\*

Pozwalam sobie na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie P. Prof. Dr. S. Pieńkowskiemu za zainteresowanie się tą pracą oraz za liczne cenne uwagi przy jej wykonywaniu.

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersyletu.

Rękopis otrzymany dn. 2 czerwca 1931.

Stanislaw Rajalowski.

# O subtelnej budowie prążków widmowych rozproszonych w cieczach.

Sur la structure fine des raies dans le spectre de la lumière diffusée par les liquides.

Sommaire.

En étudiant à l'aide d'un réseau de 30 échelons la structure fine des raies dans le spectre de la lumière diffusée par des liquides, G r o s s<sup>1</sup>) a observé de nouvelles raies disposées symétriquement par rapport à la raie diffusée sans changement de fréquence. Le nombre de ces raies et la distribution des intensités dépenderaient de la nature du corps diffusant et la distance entre deux composantes voisines serait une fonction croissante de l'angle compris entre ,,le rayon incident et le rayon diffusé". Ainsi elle serait de 0,047 À pour un angle de 90° et de 0,063 À pour un angle de 135°.

Une étude analogue a été effectuée par V a c h e r <sup>2</sup>) à l'aide d'un interféromètre de F a b r y et P é r o t. Ses observations sont en désaccord avec celles de G r o s s. Il n'a trouvé notamment qu'un élargissement des raies spectrales qui croît avec l'angle de diffusion (angle du rayon diffusé avec l'incident); l'élargissement se produit uniquement vers les grandes longueurs d'onde et le maximum d'intensité de la raie se déplace dans le même sens. Ce déplacement est de 0,0010 Å pour un angle de 30°, de 0,0087 Å pour 90° et 0,0129 Å pour 150°. V a c h e r n'a pas pu observer la formation de raies nouvelles bien séparées de la raie primitive.

Nous avons cherché à élucider la question en opérant avec un autre appareil interférentiel de grand pouvoir séparateur, notamment avec un interféromètre de Lummer-Gehrcke.

<sup>1)</sup> Gross, Nature 126, 201, 400, 603, 1930.

Vacher, Phys. Ber. XII, 1044, 1931; (C. R. 191, 1121-1123, 1930)

Le liquide étudié était contenu dans un récipient de Wood (N, fig. 1) recouvert de peinture opaque. Un mince anneau non recouvert de peinture (P) permettait d'illuminer le liquide par la lumière d'un arc de mercure à basse pression (L) entourant le récipient. De cette manière l'angle entre le rayonnement incident et le rayonnement étudié était bien délimité; il était compris entre 110º et 140º. L'arc fonctionnait à un régime de 4,5 Amp. sous 55 Volts. Le ravonnement diffusé traversait une fenêtre (0, fig. 2), un monochromateur de Hilger (M)et tombait sur l'interféromètre de Lummer-Gehrcke. Les franges d'interférence de la raie 4358 À étaient focalisées sur la plaque (K) à l'aide de la lentille (S). Nous nous sommes servis de deux plaques de Lummer-Gehrcke; l'une avait une épaisseur de 3,92 mm, l'autre de 6,888 mm; leurs longueurs étaient respectivement 13 et 20 cm. Afin de protéger l'interféromètre des variations de la température nous l'avons mis à l'intérieur d'une boîte de liège (I) dans laquelle un four électrique assurait la constance de la température à  $0,05^{\circ}$  C près. De plus, la plaque de Lummer-Gehrcke était entouré d'une enceinte en papier (R); les fluctuations de la température de la plaque devaient donc être encore plus petites.

Nous avons étudié la lumière diffusée par le benzène et l'eau.

Les photographies de la fig.  $3^{1}$  montrent les franges obtenues avec de la lumière diffusée par le benzène (a) et par un morceau de papier blanc (b). Les deux systèmes de franges ont été prises sans déplacer la plaque photographique mais en faisant tourner d'un petit angle le prisme du monochromateur. On remarquera l'absence de raies nouvelles malgré que celles observées par Gross étaient presque de la même intensité que la raie diffusée sans changement de fréquence. D'après les données numériques de cet auteur les franges de certaines de ces raies devraient être disposées au milieu entre les franges de la raie non déplacée. Le spectre (a) ne se distingue du spectre (b) que par un fond continu plus intense et un léger élargissement des franges.

Nous avons obtenu de semblables resultats en employant l'eau comme corps diffusant.

Nous avons aussi effectué d'expériences analogues en opérant avec des faisceaux lumineux rigoureusement parallèles ce qui assurait une bonne definition de l'angle de diffusion. Vu la trop faible intensité du phénomène nous ne pouvons pas reproduire les clichés. Nous avons pu toutefois constater visuellement sur les photographies l'absence des raies observées par Gross.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>] La photographie I a été prise avec la grande plaque de Lummer-Gehrcke. la photographie II — avec la petite.

Les résultats de Vacher et les nôtres ne confirment donc pas ceux de Gross. Il serait intéressant de chercher à établir s'il existe des conditions expérimentales dans lesquelles se produirait le phénomène signalé par Gross. Il est à noter que les trois études de Gross, de Vacher et la nôtre ont été effectuées à l'aide de différents appareils interférentiels.

Laboratoire Physique de la Société des Sciences et des Lettres de Varsovie.

Manuscrit reçu le 22 octobre 1931.

G r o s s<sup>-1</sup>) badał subtelną budowę linij widmowych rozproszonych przez ciecze, używając do tego celu siatki schodkowej. Znalazł on, że prócz prążków rozproszonych bez zmiany długości fali, ukazują się nowe prążki, położone symetrycznie względem tych nieprzesuniętych i mniej więcej równego z niemi natężenia. W przypadku cieczy silnie rozpraszających (toluen, benzen) występuje kilka rzędów takich, symetrycznie położonych, prążków. Rozkład natężeń i odstęp między niemi zależy od własności badanej cieczy. Odległość między rzędami zależy również od kąta między promieniem pierwotnym i rozproszonym i rośnie ze wzrostem tego kąta. G r o s s znalazł, że przy kącie równym 90° odstęp między składowemi wynosi  $d\lambda = 0,047$  A zaś przy kącie 135°  $d\lambda = 0,063$ 

Obserwowane przez siebie zjawisko Gross przypisuje elastycznym falom cieplnym rozchodzącym się w ośrodku z szybkością głosu. Fale te mają powodować perjodyczne zmiany amplitudy światła rozproszonego, przez co otrzymuje się nowe częstości według wzoru

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\theta} \left( \mathbf{I} \pm 2n \frac{v}{c} sin \frac{Q}{2} \right)$$
, gdzie  $n = 0$ , I, 2, 3 ...

 $r_0$  oznacza częstość światła pierwotnego, "v i c szybkości głosu i światła w danym ośrodku, a Q kąt między promieniem pierwotnym i rozproszonym. Grosszaobserwował również, że występujące składowe są w różnym stopniu spolaryzowane i że wiąże się to z anizotropją optyczną badanej cieczy.

Podobne badania przeprowadził V a c h e r<sup>2</sup>) używając do tego celu interferometru F a b r y - P e r o t a. Obserwacje jego nie potwierdzają jednak wyników pracy G r o s s a. Znalazł on, że ze wzrostem kąta między kierunkiem promienia padającego i kierunkiem obserwacji, prążek pierwotny ulega rozszerzeniu, ale to rozszerzenie zachodzi według

<sup>1)</sup> Gross, Nature 126, 201, 400 i 603, 1930.

<sup>2)</sup> Vacher, Phys. Ber. XII, 1044, 1931; (C. R. 191, 1121-1123, 1930).

niego tylko w kierunku fal długich, podczas gdy krótkofalowy kranice prążka zostaje nieprzesunięty. Również i maximum natężenia prążka przesuwa się ku czerwieni, a przesunięcie to przy kącie obserwacji równym  $30^{0}$  wynosi  $\Delta \lambda = 0,0010$  Å, przy  $90^{0}$   $\Delta \lambda = 0,0087$  Å i przy  $150^{0}$   $\Delta \lambda = 0,0129$  Å. V a c h e r nie obserwuje powstawania oddzielnych linij.

Wyniki obu tych prac nie zgadzają się zarówno pod względem jakościowym, jak też pod względem ilościowym. Ta niezgodność wyników skłoniła mnie do przeprowadzenia podobnych doświadczeń przy użyciu innego przyrządu interferencyjnego.



Badana ciecz była umieszczana wewnątrz naczyńka Wood'owskiego (N, rys. I), pokrytego czarnym lakierem. Poprzez pozostawiony wąski pierścień przezroczysty (P), przy odpowiedniem ustawieniu naczyńka wewnątrz niskoprężnej lampy rtęciowej w kształcie pierścienia  $(L)^{i}$  do wnętrza naczyńka mogły prze-

nikać promienie światła wzbudzającego, tworzące z kierunkiem obserwowanych, rozproszonych promieni kąty od 110° do 140°. By uchronić ciecz badaną od wpływów wysokiej temperatury łuku rtęciowego, naczyńko było otoczone pierścieniem kwarcowym (Q). Między tym pierścieniem i naczyńkiem przepływał strumień wody.

Wielkie zalety tego urządzenia zostały stwierdzone podczas badań przeprowadzonych nad budową pasm Ramanowskich wody <sup>1</sup>), uzyskuje się bowiem w tym wypadku znaczne natężenie światła rozproszonego przez substancję badaną, a unika się całkowicie światła rozproszonego na ściankach naczyńka. Ma to szczególnie wielkie znaczenie dla doświadczeń tu opisanych.

Lampa rtęciowa paliła się przy  $4\frac{1}{2}$  Amp. pod napięciem 55 V. Była ona umieszczona wewnątrz osłony azbestowej (a, rys. I) chłodzonej przepływem powietrza. Światło rozproszone, po przejściu przez okienko (O) i monochromator H i l g e r'a (M, rys. 2), padało na płytkę interferencyjną L u m m e ra - G e h r c k e'g o (G). Obraz wytworzonych przez płytkę prążków interferencyjnych rzucany był na kliszę (K) przy

<sup>1)</sup> Rafałowski, Bull. Acad. Pol., październik 1931.

pomocy soczewki achromatycznej (S). Do doświadczeń były używane dwie

różne płytki kwarcowe o grubościach 3,92 mm i 6,888 mm i długościach 13 cm i 20 cm. Przy zmianach temperatury płytki przekraczających 0,2° C obraz interferencyjny otrzymywany na kliszy, naskutek zmiany grubości płytki, ulega całkowitemu zamazaniu. Aby więc ustrzec przyrząd od ujemnego wpływu wahań temperatury był on wraz z podstawą (zaopatrzona w układ śrub regulacyjnych) N umieszczony wewnątrz pudła z izołacji korkowej o grubości G ścianek 2 cm (I, rys. 2), w którym przy pomocy pieca elektrycznego była utrzymywana



N = [naczyńko zawierające badaną ciecz:<math>L = lampa rtęciowa; M = monochromatorG płytka l. u m m e r a - G e h r c k e'g o:S = soczewka achromatyczna; K = kliszafotograficzna; I pudło z izolacji korkowej.R = osłona papierowa.

stała temperatura z dokładnością do ± 0,05° C. Utrzymanie temperatu-



ry w tych granicach przedstawiało dość znaczne trudności, bo jej wahania w pracowni sięgały trzech stopni C, a choć ze znacznem opóźnieniem, jednak każda z takich zmian w otoczeniu wpływała na temperaturę wewnątrz osłony. Podobnie ujemny wpływ wywierały wahania napięcia prądu elektrycznego, powodujące zmiany temperatury pieca. Wszelkie odchylenia temperatury wewnątrz pudła korkowego były natychmiast korygowane, a że sama płytka znajdowała się w dodatkowej osłonie papierowej (R) należy przypuszczać, że podlegała ona znacznie mniejszym zmianom temperatury niż wnętrze pudła korkowego.

Do badań były użyte benzen i woda.

Na przytoczonych fotografjach subtelnej budowy prążka  $\lambda = 4358$  Å (rys. 3; I w przypadku płytki większej, II — w przypadku płytki małej) obok prążków światła rozproszonego przez badaną ciecz (*a*, rys. 3), są podane prążki światła rozproszonego przez biały papier (b). To porównawcze widmo było fotografowane na tej samej, nieporuszanej kliszy, przy ustawieniu monochromatora na nieco inną długość fali (co uskuteczniano zapomocą odpowiedniej śruby mikrometrycznej). Z fotografij tych, wykonanych w przypadku benzenu, widać, że w widmie światła rozproszonego (a) nie pojawiają się żadne nowe prążki, mimo że prążki zaobserwowane przez G r o s s a były prawie równego natężenia z prążkami rozproszonemi bez zmiany długości fali, a sądząc z jego danych liczbowych, składowe najmniej przesunięte powinny się znajdować pośrodku pomiędzy kolejnemi rzędami prążka nieprzesuniętego. Oba widma (w przypadku benzenu i papieru) różnią się tylko tłem ciągłem i lekkiem rozszerzeniem prążków, występującem w przypadku benzenu.

Podobne wyniki zostały otrzymane przy użyciu wody jako ośrodka rozpraszającego.

Te same doświadczenia zostały przeprowadzone przy innem ustawieniu aparatury, pozwalającem na naświetlanie cieczy wiązką ściśle równoległą, a tem samem na dokładne określenie kąta między kierunkiem promienia padającego i rozproszonego. Naskutek znacznie mniejszego natężenia światła, otrzymane w tym przypadku fotografje nie nadają się do reprodukowania, na oko można jednak ocenić, że i w tym wypadku nie występują wspomniane przez Grossa prążki.

Wyniki te nie są sprzeczne z wynikami pracy V a c h e r a, bo zanotowane przez niego rozszerzenie prążka, w przypadku używanej tu aparatury powinno być bardzo małe i jest prawdopodobnie niedostrzegane naskutek pewnej nieostrości prążków interferencyjnych, otrzymywanych na kliszy. Tę nieostrość należy przypisać drobnym wahaniom temperatury płytki, które przy siedmiogodzinnych ekspozycjach były nie do uniknięcia.

Dziwnem jest, że ani Vacher, ani ja, pracując na odmiennych przyrządach interferencyjnych (interferometr Fabry - Perota i płytka Lummera-Gehrckego) nie zdołaliśmy potwierdzić wyników pracy Grossa. Byłoby może pożądane powtórzenie prowadzonych przez niego doświadczeń przy użyciu takiej samej aparatury i wyświetlenie przyczyn dla jakich otrzymywał on tak odmienne rezultaty.

Panu Profesorowi Czesławowi Białobrzeskiemu, za umożliwienie mi brania udziału w pracach kierowanej przez Niego pracowni i za okazywaną mi stale życzliwość, składam serdeczne podziękowanie.

Pracownia Fizyczna Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Rekopis otrzymany dn. 22 października 1931.

S. Mrozowski.

## O nadsubtelnej budowie pasm wodorku rtęci.

Sur la structure hyperfine des bandes d'hydrure de mercure.

Sommaire.

L'étude de la structure hyperfine de la raie de résonance du mercure 2537 Å <sup>1</sup>) nous a suggéré l'idée, que les raies des bandes émises par les combinaisons du mercure pourraient présenter une structure analogue. Nous avons étudié à cet effet les bandes suivantes dues à l'hydrure de mercure: 4017, 4219, 4394 et 4520 Å.

L'appareillage employé est montré dans la fig. 1, où B est un spectrographe à optique en verre de dispersion moyenne, A un interféromètre de Lummer-Gehrcke et L un arc de mercure à basse pression brûlant dans une atmosphère d'hydrogène à pression partielle de 1 à 2 mm. Cet arc est une source lumineuse dans le spectre de laquelle les bandes d'hydrure de mercure apparaissent avec une grande intensité.

Les franges d'interférence donneés par la plaque de L u m m e r-G e h r c k e étaient focalisées à l'aide d'un objectif achromatique Dsur la fente du spectrographe. Nous avons employé deux plaques de L u m m e r - G e h r c k e en quartz d'épaisseur 3,92 et 6,888 mm et de longueurs respectives 13 et 20 cm en n'utilisant que la composante horizontale (parallèle à la plaque) du rayonnement de l'arc (prisme de G la n N). Un arrangement spécial, décrit dans l'article précédent <sup>2</sup>), assurait une constance suffisante de la température à  $\pm$  0,06° C près. On déviait une partie de la lumière de l'arc L, à l'aide du prisme P, sur la fente du monochromateur M afin de pouvoir contrôler visuellement l'intensité des bandes pendant les expositions.

On voit dans la fig. 2 deux photographies obtenus de cette manière (agrandies 3 fois environ). Vu la faible dispersion du spectrographe certaines

<sup>1)</sup> S. Mrozowski, Bull. International de l'Académie Polonaise, 489, Juin. 1931; v. aussi une note préliminaire dans Nature, 127, 890, 1931.

<sup>2)</sup> S. Rafałowski, Acta Physica Polonica, I. 117, 1932.

raies voisines n'ont pas pu être séparées. Les flèches dans la fig. 2 indiquent celles des raies, qui ne coincident pas avec d'autres raies (voir les tables de Hulthén<sup>1</sup>). On remarque au moins deux composantes dans chaque raie; les raies plus intenses semblent en posséder quatre.

La distribution des intensités dans un groupe de composantes (qui forme une des raies observées par Hulthén) est montrée d'une manière qualitative dans la fig. 3. Seules les dernières raies de chaque bande (designées par des points dans la fig. 2) ne donnent pas de franges d'interférence et, par conséquent ne peuvent pas accuser une structure hyperfine; elles sont très flous, ce qui est dû probablement à l'instabilité de la molécule HgH à ses états supérieurs de rotation et d'oscillation. Ceci semble aussi être la cause de la diminution progressive de la netteté des raies qu'on observe en passant vers les bandes de grande longueur d'onde.

Nous donnons dans le tableau II les numéros d'ordre des raies dont la structure hyperfine a pu être étudiée malgré la petite dispersion du spectrographe. Dans la colonne I se trouvent les raies faibles à deux composantes, dans la colonne 2 les doublets présentant les traces d'une troisième composante (de grande fréquence), dans la colonne 3 les raies à trois composantes bien séparées et enfin dans la colonne 4 les raies qui permettent de déceler les traces d'une quatrième composante. Ces différences dans la structure hyperfine des diverses raies proviennent probablement de la faible intensité de certaines raies et du temps de pose dont la durée pouvait être insuffisante pour bien mettre en évidence la structure complète des raies (comme dans la fig. 3). Les distances entre les composantes  $\Delta \lambda$  évaluées, d'après des mesures au comparateur (en tenant compte des variations avec la longueur d'onde de la dispersion de la plaque de Lummer-Gehrcke) sont données en mÅ dans le tableau III. Les valeurs Dr sont à peu près indépendantes du numéro d'ordre de la raie et égales à 0,1 cm-1. Certaines variations régulières en fonction du numéro d'ordre nous semblent dues à des erreurs accidentelles des mesures vu la largeur des composantes.

La structure observée ne saurait être un effet d'isotopie; nous donnons dans le tableau I les valeurs de  $\Delta \lambda$  que nous avons calculées pour la molécule HgH d'après des formules bien connues (A et B du texte polonais) en admettant l'existence de 2 isotopes de mercure de masses atomiques 198 et 204 (on sait qu'il existe 6 isotopes de masses comprises entre ces valeurs); les valeurs calculées ne concordent pas avec les valeurs observées.

<sup>1)</sup> E. Hulthén, ZS. f. Physik 32, 32, 1925.

Nous sommes donc en présence d'un phénomène tout à fait nouveau, causé probablement par la multiplicité des niveaux électroniques de la molécule HgH (constance de  $\Delta r$ ).\*) Cette multiplicité pourrait être liée au moment magnétique du noyau de l'atome d'hydrogéne et des deux isotopes du mercure 199 et 201, dont les noyaux ont des moments magnétiques 1/2 et 3/2 comme nous l'avons montré dans un travail antérieur '). Il se pourrait aussi que ce phénomène est dû à de petites différences dans la structure du champ électrique entourant les noyaux des divers isotopes de mercure. Ce fait qui apparait d'une façon très nette dans le cas de la raie 2537 Å ') devrait donner les valeurs  $\Delta r$  dans le cas de la molécule HgH du même ordre de grandeur que celles de la raie 2537 Å.

La nature du phénomène observé ne pourra être élucidée que par une suite d'études plus approfondies des bandes HgH et des bandes d'autres molécules biatomiques.

Laboratoire de Physique de la Société des Sciences et des Lettres de Varsovie.

Manuscrit reçu le 22 octobre 1931.

Jak to autor niniejszej pracy wykazał<sup>2</sup>), skomplikowana budowa linji rezonansowej rtęci 2537 Å jest spowodowana przez zjawisko izotopowe szczególnego rodzaju (różność pól elektrycznych wewnętrznych izotopów rtęci), na które nakłada się rozszczepienie linij pochodzące od obecności momentu magnetycznego jądra. Ponieważ jest to pierwszy przypadek, w którym udało się stwierdzić wpływ złożonego składu izotopowego rtęci (6 izotopów) na zjawiska optyczne, zdawało się rzeczą interesującą sprawdzenie, czy analogiczne zjawisko nie występuje również w widmach pasmowych związków rtęci. W tym celu poddane zostało zbadaniu widmo wodorku rtęci, ze względu na łatwość oraz znaczne natężenie, z jakiem daje się ono wzbudzić. Również pasma wodorku rtęci odpowiednie są do badań ze względu na dość znaczne odstępy pomiędzy poszczególnemi linjami w pasmach.

<sup>\*)</sup> R. R y d b e r g (ZS. f. Phys. 73, 74, 1931) a observé dernièrement dans les bandes (2,1) et (3,2) du même système une structure analogue. Il la considère comme un effet normal d'isotopie. E. H u l t h é n (Nature, 129, 56, 1932) a cherché à montrer que la structure des raies que j'ai trouvée a également la même origine; ses vues ne nous semblent pas s'accorder bien avec l'expérience (v. mon article dans ("Nature" sous presse). (Note ajoutée à la correction).

<sup>1)</sup> S. Mrozowski, l. c.

<sup>2)</sup> S. Mrozowski, Biul. Pol. Akad. Um. Czerwiec, 489. 1931. a także Nature, 127, 890. 1931.

Jak wiadomo, izotopy o masach M i  $M + \Delta M$  związane z atomami o masie m, dają widma pasmowe o linjach przesuniętych względem siebie o odstępy  $\Delta \nu$ , które obliczone być mogą ze wzorów <sup>1</sup>):

$$\Delta \mathbf{r} = \delta \cdot \left(\frac{I}{2} \mathbf{v}_{osc} \pm \mathbf{v}_{rot}\right) (A), \quad \text{gdzie} \quad \delta = \frac{\Delta M}{M + \Delta M + m} \cdot \frac{m}{M} \quad (B).$$

Mulliken<sup>2</sup>) zwrócił uwagę na fakt, że w przypadku wodorków metali cieżkich zjawisko izotopowe jest bardzo trudne do zaobserwowania. ze względu na bardzo małą wartość odstępów  $\Delta v$  (t. j. spółczynnika  $\delta$ ). Jedynie w przypadku wodorku miedzi udało mu sie wykazać, że dwójkowa budowa linij znaleziona przez Frerichsa<sup>3</sup>), jest właśnie poszukiwanem zjawiskiem izotopowego rozszczepienia, co niedługo później potwierdzone zostało przez badania Frerichsa i Meckego<sup>4</sup>) W przypadku badanym otrzymuje się jednak np. dla wodorków izotopów rtęci 200 i 201  $\delta$ =2,5.10<sup>-5</sup>, co jest liczbą 20 razy mniejszą od wartości  $\delta$  dla wodorku miedzi. Ponieważ rtęć zawiera 6 izotopów w stosunkowo większych ilościach, więc liczba ta zwiększa się dla skrajnych izotopów 198 i 204 do  $d=1,5.10^{-4}$ , co wskazuje już na możliwość wykrycia zjawiska izotopowego za pośrednictwem stwierdzenia anomalnego rozszerzenia linji pasm cząsteczki HgH. W tablicy I przedstawione sa szerokości różnych linij pasm badanych 4520, 4304, 4210 i 4017 Å, obliczone na podstawie wzoru (A) przy założeniu  $\delta = 1, 5.10^{-4}$ . Oznaczenia poszczególnych linij zaczerpnięte zostały z dokładnych tablic Hulthena<sup>5</sup>), przy uwzględnieniu poprawek i uzupełnień Kapuścińskiego i Eymers<sup>6</sup>).

Pasmo	Nr. linji	Szerokość w mÅ
4520	Q28	34
4394	Q:15	13
	Q216	II
4219	$Q_2$ 14	5
	$Q_2$ 18	I
	$Q_2$ 22	9
4017	0.20	T4

TABLICA I.

<sup>1</sup>) Patrz np. R. Mecke, Handb. d. Physik XXI, 595, 1929.

<sup>2</sup>) R. Mulliken, Nature 113, 489, 1924.

<sup>3</sup>) R. Frerichs, ZS. f. Physik, 20, 170, 1923.

4) R. Frerichs i R. Mecke, Die Naturwissenschaften, 12, 812, 1924.

5) E. Hulthen, Z.S. f. Physik 32, 32, 1925.

<sup>6</sup>) W. Kapuściński i J. G. Eymers, ZS. f. Physik 54, 246, 1929.

W dotychczasowych badaniach okazało się, że linje pasm wodorku rtęci, za wyjątkiem najdalszych linij pasm, na których te ostatnie się urywają, są pojedyńcze i zupełnie ostre. Trzeba więc było zastosować aparaturę posiadającą większą zdolność rozdzielczą od przeciętnych dużych siatek dyfrakcyjnych. Z tego też powodu w charakterze przyrządu o bardzo wielkiej zdolności rozdzielczej użyta została płytka L u mm e r a - G e h r c k e g o skrzyżowana ze spektrografem szklanym średniej wielkości. Na fig. I przedstawione jest ostateczne ustawienie aparatury. Światło łuku rtęciowego niskoprężnego L po przejściu przez soczewkę C oraz pryzmat G la n a N pada na wyżej wspomnianą płytkę L u m m e r a A. Zapomocą soczewki achromatycznej D o ogniskowej 35 cm rzucano obraz linij interferencyjnych, powstałych w płytce, na szczelinę spektrografu B; monochromator M w połączeniu z pryzmatem P pozwalał na sprawdzanie wizualne stałości warunków emisji łuku podczas trwania poszczególnych ekspozycyj.



Łuk rtęciowy palił się w atmosferze wodorowej, przyczem wodór był wprowadzany do aparatury próżniowej zapomocą rurki platynowopalladowej. Zgodnie z wynikami ilościowych badań Sołtana<sup>1</sup>) nad natężeniem emisji pasm wodorku rtęci w wyładowaniach oscylacyjnych wysokiego napięcia, natężenie pasm było największe przy dodatku wodoru wynoszącym I do 2 mm sł. rtęci oraz przy możliwie słabem chłodzeniu łuku (duża gęstość pary rtęci). Łuk palił się przy około 5 amperach; co pewien czas trzeba było dopuszczać nieco świeżego wodoru, ze względu na występujące zjawisko absorpcji ("clean up").

Z powodu stosunkowo długich czasów ekspozycyj musiało być zastosowane urządzenie zapewniające płytce Lummera dostateczną stałość temperatury. Urządzenie to, składające się z pudła korkowego K ogrzewanego prądem elektrycznym oraz termometru o skali pozwalającej odczytać 0,02° C, zostało skonstruowane przez p. Rafałowskiego i opisane szczegółowo w poprzedzającej pracy<sup>2</sup>). Osłona

<sup>1)</sup> A. Soltan, Spraw. i Prace P. T. F. z. 7, 69, 1926.

<sup>2)</sup> S. Rafałowski, Acta Phys. Pol., I, 117, 1932.

z czarnego papieru R miała na celu nietylko ochronę szczeliny spektrografu przed promieniowaniem rozproszonem, lecz służyła także do tłumienia wahań temperatury, spowodowanych przewodnictwem rury metalowej, na której osadzona była soczewka D. Płytki Lummera użyte były to dwie płytki kwarcowe Hilgera o grubościach 3,92 i 6,888 mm, długościach zaś 13 i 20 cm, przyczem ze względu na większą zdolność rozdzielczą płytki dłuższej ta ostatnia przeważnie była używana do badań, płytka zaś krótsza służyła jedynie do celów kontroli. Ze względu na większą świetlność oraz większą nieco zdolność rozdzielczą wydzielano zapomocą nikola N składową równoległą do powierzchni płytki (wektor elektryczny) promieniowania łuku rtęciowego.

Już pierwsze zdjęcia, otrzymane zapomocą soczewki achromatycznej stosunkowo krótkoogniskowej (15 cm), wykazały, że linje pasm wodorku rtęci są niezwykle rozmazane i szerokie (0,03-0,04 Å) w przeciwieństwie do linij rtęciowych, które dawały obrazy interferencyjne zupełnie ostre (0,01 Å). Ze względu na znaczną szerokość szczeliny spektrografu (0,05-0,07 mm) oraz małą stosunkowo dyspersję spektrografu musiała być zachowana specjalna ostrożność przy interpretowaniu wyników, ponieważ obrazy interferencyjne różnych linij mogły się ze soba nakładać i dawać pozorne rozszerzenia, które zostały zaobserwowane. Dlatego też zostały wedle tablic Hulthéna (l. c.) wyszukane linje, które nie posiadają w najbliższem sąsiedztwie innych linij; okazało się to możliwem jedynie w obszarach daleko od krawędzi pasm położonych, i do tych obszarów odnosić się będą dalej opisane obserwacje. Jednakowoż i te linje wykazały bardzo znaczne rozszerzenia; że nie jest to spowodowane zjawiskiem izotopowego rozszczepienia widać z tablicy I, która żąda, by szerokości linij w pasmie 4219 Å były najmniejsze, gdy tymczasem te ostatnie okazały się we wszystkich pasmach jednakowe.

Ponieważ znalezione anormalne rozszerzenia linij przedstawiały zjawisko nowe i nieoczekiwane, przystąpiłem do dokładniejszych badań w tym kierunku, używając doskonałej soczewki achromatycznej H i lgera (f=35 cm) oraz utrzymując temperaturę na stałym poziomie w sposób bardzo staranny. Maksymalne wahanie temperatury podczas trwania sześciogodzinnych ekspozycyj nie przenosiły  $\pm$  0,06° C; wahania te były powodowane przez wahania temperatury pokojowej oraz wahania napięcia w obwodzie prądu grzejącego, których nie można było uniknąć. Wpływ ich był kompensowany częściowo w ten sposób, że po pewnem wychyleniu termometru zmieniano temperaturę nadając wychylenie przeciwne i po krótkim czasie powracano do temperatury normalnej. Wahania temperatury płytki L u m m era były wskutek tego zapewne znacznie zredukowane.

Na fig. 2 przedstawione są powiększenia zdjęć w powyższy sposób otrzymanych; zapomocą strzałek zostały oznaczone niektóre z pośród linij, które wedle tablic H u l t h e n a są pojedyńcze i nie posiadają w najbliższem sąsiedztwie innych linij. Punkty interferencyjne nie są zbyt łatwo widoczne z tego względu, że przy powiększaniu w stosunku do zdjęcia pierwotnego kontrasty uległy zmniejszeniu. Pomimo, że zdolność rozdzielcza płytki L u m m e r a nie mogła być całkowicie wykorzystana ze względu na wahania temperatury, widocznem jest, że każda linja rozpada się przynajmniej na dwie składowe. Najmocniejsze linje posiadają trzy składowe, których stosunek natężeń przedstawiony jest w sposób jakościowy na wykresie (fig. 3); występują również ślady czwartej składowej (? na fig. 3), istnienie jej nie jest jednak zupełnie pewne.



Zapewne jedynie wskutek różnicy w zaczernieniach niektóre słabe linje wykazują tylko dwie składowe; mocniejsze linje mają po trzy składowe, wreszcie w kilku bardzo mocnych występują ślady czwartej składowej.

Ani jednej linji nie znaleziono takiej, któraby posiadała budowę pojedyńczą. Tablica II zawiera wykaz wszystkich zbadanych linij: w kolumnie I znajdują się linje, których budowa dwójkowa nie ulega wątpliwości, w kolumnie 2 — linje o budowie dwójkowej ze słabemi śladami składowej trzeciej (krótkofalowej); w kolumnie 3 — linje o niewątpliwej budowie trójkowej, wreszcie w kolumnie 4 — linje wykazujące słabe ślady składowej czwartej (długofalowej). Linje oznaczone zapomocą gwiazdki posiadają strukturę zamazaną, co częściowo pochodzi zapewne od obecności pokładu ciągłego (bardzo silne rozszerzenie linji). Nie-



9

które blisko siebie leżące linje mogły być uwzględnione w tablicy II w tym przypadku, gdy obrazy interferencyjne jednych nie pokrywały się z obrazami innych (t. j. gdy były względem siebie przesunięte o połowę odległości kolejnych rzędów interferencyjnych). Pozostają jeszcze do wyliczenia następujące zauważone osobliwości:

Pasmo	I.	2.	3.	4.	
4520 4394			Q <sub>2</sub> 8* R <sub>1</sub> 12 R <sub>1</sub> 13 R <sub>2</sub> 13 R <sub>1</sub> 14*	$Q_2 15 Q_2 16 R_2 15$	
4219	Q214*	P <sub>2</sub> 21 R <sub>1</sub> 17 P <sub>2</sub> 23 R <sub>1</sub> 20 R <sub>2</sub> 19	$ \begin{array}{c} R_{1}15\\R_{2}16\\Q_{1}18\\Q_{2}15\\R_{2}14\\P_{2}22\\Q_{1}21\\R_{2}16\\R_{2}16\\Q_{2}22\\\end{array} $	Q218 Q219	
4017	R <sub>1</sub> 18 Q <sub>1</sub> 24 R <sub>2</sub> 18 R <sub>1</sub> 20	R <sub>1</sub> 21 R <sub>2</sub> 20 R <sub>1</sub> 21 R <sub>2</sub> 21	$Q_{122}$ $R_{2}17$ $R_{2}18$ $Q_{2}21$ $Q_{2}22$ $Q_{2}23*$ $Q_{2}17$ $R_{2}14$ $Q_{2}18$ $R_{2}15$	Q220	
			$R_{2}16  R_{2}17  R_{1}19  R_{2}19  Q_{2}23  Q_{2}24  Q_{2}25  R_{2}22*  Q_{2}26 $		

Ostrość składowych każdej linji maleje przy przejściu od pasma 4017 Å do pasm dalszych w kolejności następującej: 4219, 4394, 4520 Å. Pięć linij jest tak znacznie rozszerzonych, że wogóle nie dają prążków interferencyjnych; są to linje  $R_29$  pasma 4520 Å oraz linje  $Q_{217}$ ,  $R_{116}$ ,  $Q_{218}$  i  $R_{117}$  pasma 4394 Å (linje te oznaczone są na fig. 2 zapomocą

TABLICA II.

kropek). Dwie ostatnie z pośród tych linij mają już na zwykłych zdjęciach (wykonanych bez płytki Lummera) przy wąskiej szczelinie spektrografu (0,01 mm) strukturę zatartą. Jak wiadomo, rozszerzenie ostatnich linij w każdem pasmie tłumaczy się nagłem zmniejszeniem się równowagi cząsteczki HgH, gdy ta ostatnia posiada zapas energji oscylacyjnej wzgl. rotacyjnej większy od pewnej wartości granicznej. Jest rzeczą ciekawą, że przedostatnie linje (jak nprz.  $R_1$ 15 lub  $Q_2$ 16 w pasmie 4394 Å) wykazują zupełnie normalną i ostrą strukturę (porówn. tabl. II).

Następujące pary sąsiadujących ze sobą linij dają przez nałożenie obrazów interferencyjnych pięciokrotną nadsubtelną budowę:  $Q_1$ 19 i  $Q_2$ 16,  $R_1$ 22 i  $R_2$ 21 (pasmo 4219 Å),  $R_1$ 17 i  $Q_1$ 23,  $P_2$ 25 i  $Q_2$ 19 (pasmo 4017 Å); jedna para linij  $Q_1$ 22 i  $R_1$ 16 (pasmo 4017 Å) daje strukturę poczwórną, linje zaś  $R_2$ 19 i  $Q_1$ 24 (4219 Å) dają trójkę na silnem tle ciągłem; zapewne w tym ostatnim przypadku trójkę daje linja  $R_2$ 19, zaś linja  $Q_1$ 24 daje obraz zupełnie zamazany (jest to ostatnia linja gałęzi  $Q_1$ pasma 4219 Å).

Silny podkład ciągły i zamazaną budowę posiada linja  $R_{211}$  (4394 Å); jest ona około półtora razy szersza od dalej ku falom krótkim położonej linji $R_{213}$ .

Stosunek natężenia składowej krótkofalowej (1) do natężenia dubletu środkowego (2, 3) zdaje się być (wizualne obserwacje negatywu) w pasmie 4017 Å niezależny od rodzaju gałęzi, gdy tymczasem w pasmach 4219 i 4394 Å różnica natężeń zdaje się być mniejsza dla gałęzi  $Q_2$  aniżeli  $R_2$  i  $P_2$ . Zauważone różnice mogą być jednak spowodowane błędami subjektywnej natury, ponieważ w ogólności linje gałęzi  $Q_2$  mają w badanym obszarze większe natężenie od linij gałęzi pozostałych.

Pasmo	Nr. linji	$ riangle \lambda_{12}$	$ riangle \lambda_{23}$	$ riangle \lambda_{34}$	Pasmo	Nr. linji	$ riangle \lambda_{12}$	$ riangle \lambda_{23}$	$\triangle \lambda_{34}$
4520	Q <sub>2</sub> 8	20	20		4017	$R_{2}$ 15 $R_{1}$ 16	18 17	15 15	
4394	Q216	19	19	22		Q220	17	16	16,5
	R.,15	21	19			$R_1$ 19	16	16	
	R216	20	19			$R_2$ 18		16	
						R <sub>1</sub> 20		15	
4219	$P_{2}$ 21		16			$R_2$ 19	17	16	
	$P_{2}22$		15			$R_{12I}$		16	
	$Q_{2}$ 19	16	17	18		Q223	18	16	
	$Q_2 2I$	18	16			Q224	17	10	
	$Q_2$ 22	18	18			0225	18	18	
	$Q_{2}23$	20	17						

TABLICA III.

9\*

Odstępy składowych niektórych linij zostały wymierzone na komparatorze, poczem uwzględniając zmienność dyspersji płytki L u m m e r a w badanym obszarze (w płytce dłuższej odstępy między kolejnemi rzędami zmieniają się w granicach od 0,115 do 0,085 Å) obliczone zostały różnice długości fal Al. Otrzymane wartości wyrażone w mA przedstawione są w tablicy III. Z powodu małej ostrości składowych wyniki pomiarów mogą być obarczone znaczniejszemi błędami, druga wiec cyfra podanych liczb na  $\Delta \lambda$  w tablicy III jest niepewna w dość szerokich granicach. W tablicy III zauważyć można pewne regularności zmian  $\triangle \lambda$ , jak nprz.  $\triangle \lambda_{12}$  w pasmie 4219 Å lub  $\triangle \lambda_{23}$  w pasmie 4017 Å; porównywając wartości  $\triangle \lambda$  w różnych pasmach, widać wyraźnie zmniejszanie się  $\Delta \lambda$  ku falom krótkim, wskutek czego obliczone wartości na  $\Delta v$ zdają się być wielkością stałą, przyczem odchylenia od wartości średniej, wynoszącej około 0,1 cm<sup>-1</sup>, przedstawiałyby jedynie zwyczajną dyspersję błędów pomiarowych. Mielibyśmy w takim razie do czynienia ze zjawiskiem rozszczepienia przynajmniej jednego z poziomów elektronowych cząsteczki HgH, a więc ze zjawiskiem zupełnie analogicznem do zjawiska nadsubtelnej struktury widm atomowych.<sup>1</sup>)



Powstaje teraz pytanie, jakim czynnikom należy przypisać wykryte rozszczepienie poziomów energetycznych cząsteczki wodorku rtęci. Przedewszystkiem nasuwa się uwaga, że jądro atomu wodorowego (proton) wskutek obecności momentu magnetycznego ( $\frac{1}{2}$ ) posiada możność dwojakiego ustawiania się względem momentu elektronowego cząsteczki, co spowodowaćby mogło rozszczepienie każdego z poziomów cząsteczki *HgH* na dwa poziomy oddzielne. W przypadku tu nas

obchodzącego przejścia  ${}^{2}H_{1_{2}} - \Sigma$  mielibyśmy podobnie jak w przypadku widma nadsubtelnego linji talu  ${}^{2}S_{1_{2}} - {}^{2}P_{1_{2}}$  3776 Å (cząsteczka HgH posiada w sferze zewnętrznej tyleż elektronów co atom talu) trzy możliwe przejścia przedstawione na fig. 4, gdzie liczby umieszczone z prawej strony poziomów energetycznych oznaczają sumę geometryczną liczb kwantowych wewnętrznej cząsteczki HgH i magnetycznej jądra wodorowego. Z tych trzech przejść największe natężenie winna posiadać składowa środkowa (I,I), dwie pozostałe powinny być równie mocne; to ostatnie niezupełnie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Analogiczną strukturę linij wykrył w pasmach (2,1) i (3,2) tegoż układu R. R y dberg (ZS. f. Phys. 73, 701, 1931) interpretując ją jako normalne zjawisko izotopowe. E. Hulthén (Nature 129, 56, 1932) starał się wykazać, że obserwowane przeze mnie rozszczepienia mają to samo pochodzenie, rozważania jego nie są jednak przekony wające, jak to wykazałem ostatnio (Nature, w druku). (Notałka przy korekcie).

się zgadza z faktami zaobserwowanemi, może być wyjaśnione jednak przypadkowem wzmocnieniem składowej długofalowej dzięki nalożeniu się innego widma nadsubtelnego (patrz niżej wpływ momentów magnetycznych izotopów nieparzystych rtęci).

Jak to autor niniejszej pracy wykazał<sup>1</sup>), cztery parzyste izotopy rtęci 198, 200, 202 i 204 (stanowiące prawie 70% ogółu atomów rtęci) nie posiadają momentów magnetycznych jądrowych, im też należałoby przypisać znalezioną budowę trójkową linji pasm wodorku rtęci. Co do dwóch pozostałych izotopów 199 i 201, to posiadają one momenty magnetyczne jądrowe  $\frac{1}{2}$  i  $\frac{3}{2}$ , dawaćby więc musiały bardziej złożone widma nadsubtelne (ze względu na różne ustawienia momentów jądrowych atomu Hg i atomu H); należałaby do nich czwarta składowa znalezionej struktury oraz inne, w powyższych badaniach zapewne niewykryte, ze względu na ich małe natężenie. Co do zmniejszania się ostrości składowych przy przejściu od pasma 4017 Å do pasm dalszych, to pochodziłoby to nietylko od zjawiska izotopowego rozszczepienia (ponieważ wedle tablicy I największą ostrość otrzymać winnibyśmy w przypadku pasma 4219 Å), lecz również od coraz to zmniejszającej się trwałości cząsteczki HgH.

Jednakowoż nasuwa się inne jeszcze wyjaśnienie omawianego zjawiska. Jak to zostało wykazane poprzednio<sup>1</sup>), różne izotopy rtęci (parzyste, prawdopodobnie również i nieparzyste) posiadają pola elektryczne otaczające jądra o nieco różniących się strukturach, co powoduje względne przesunięcia poziomów energetycznych różnych izotopów i daje różnice w długościach fal linji rezonansowej 2537 Å wynoszące około o,01 Å (0,16 cm<sup>-1</sup>). Powyższe różnice struktury pól elektrycznych powinny się również uwidocznić w widmie cząsteczki HgH i dać przesunięcia tego samego rzędu co w atomie Hg, co wystarczałoby do wyjaśnienia zauważonej struktury pasm HgH (0,1 cm<sup>-1</sup>). Należałoby jednak uwzględnić jeszcze deformujące działanie jądra wodorowego; zakłócenie to nie powinno być bardzo znaczne, ze względu na dużą odległość od atomu rtęci, w jakiej jądro wodorowe się znajduje.

Ze względu na to, że dotychczas nie przeprowadzono żadnych badań nad nadsubtelną budową widm pasmowych, można oczekiwać odpowiedzi na poruszone zagadnienia jedynie od dalszych badań w tym kierunku, a w szczególności od badań nad innemi pasmami wodorku rtęci oraz nad widmami wodorków kadmu i cynku. Izotopy kadmu posiadają bowiem różne momenty magnetyczne, lecz nie wykazują zjawiska elektrycznego przesunięcia linij, zaś izotopy cynku zdają się posiadać jądra pod obydwoma względami o zupełnie prostej strukturze (jeśli pominiemy słabe

1) S. Mrozowski, l. c.

składowe w nadsubtelnej budowie linij atomowych cynku, znalezione przez Mohammada i Sharmę<sup>1</sup>). Również w celu wyjaśnienia poruszanych zagadnień oraz oddzielenia zjawiska magnetycznego rozszczepienia od elektrycznego przesunięcia byłoby rzeczą pożądaną przeprowadzenie badań nad zjawiskiem Zeemana we wspomnianych widmach pasmowych.

Na zakończenie pragnę gorąco podziękować memu Kierownikowi, Panu Profesorowi C z. B i a ł o b r z e s k i e m u, za życzliwe zainteresowanie niniejszą pracą, a także wielką serdeczność, z jaką zawsze się do mnie odnosił.

Pracownia Fizyczna Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Rekopis otrzymany dn. 22 października 1931.

1) W. Mohammad i P. N. Sharma, Phil. Mag. 12, 726, 1931.

Arkadjusz Piekara.

# O stałej dielektrycznej układów rozdrobnionych.

Über die Dielektrizitätskonstante disperser Systeme.

Zusammenfassung.

§ I. In vorliegender Arbeit sind ideale disperse Systeme behandelt, d. h. solche von sekundären Erscheinungen freie Zerteilungen, deren disperse Phase eine Menge Kügelchen bildet, die im Verhältnis zu ihren gegenseitigen Abständen klein und regellos angeordnet sind. Die für derartigen Zerteilungen geltende Clausius-Mosottische Formel wurde von R. Millikan<sup>1</sup>) vor 33 Jahren experimentell für Wasser/ Benzol-Chloroform-Gemischemulsionen geprüft, wobei er das Wasser als Leiter betrachtete. Seine Ergebnisse stimmen mit dem Clausius-Mosottischen Gesetz überein.

Die Untersuchungen über die DK der Emulsionen, welche ich unlängst mit Hilfe der modernen Resonanzmethode durchgeführt habe<sup>2</sup>), zeigen auf solche in dispersen Systemen auftretende Prozesse hin, die weder in Clausius-Mosottischen Erfassung, noch in den späteren Theorien in Betracht gezogen worden sind. Zu diesen Prozessen gehört vor allem die von mir gefundene Abhängigkeit der DK der Emulsionen von der Grösse der Kügelchen. Um die experimentellen Ergebnisse mit den der Theorie von Clausius und Mosottiver von  $\epsilon_2$  verallgemeinert. Diese verallgemeinerte Formel ist unter (4) gegeben (sie ist mit der auf ganz anderem Wege gewonnenen Wiener schen Formel identisch). Fig. I gibt den Vergleich der gemessenen  $\epsilon$ -Werte für Hg/Vaselinemulsionen (Linien A, B und C) mit den nach der erweiterten

<sup>1)</sup> R. Millikan, Ann. der Phys. 60, 376, 1897.

A. Piekara, C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys III, 313, 1928 (im Text mit I bezeichnet); III. 337, 1928 (mit II bezeichnet); s. auch Koll. - ZS. 49, 97, 1929.

Clausius - Mosottischen Formel berechneten (Linie C-M). Je kleiner die Hg-Kügelchen sind, desto grösser sind die Abweichungen-

Es sind zwei Möglichkeiten besprochen, um diese Abweichungen zu erklären: a) die gegenseitige Beeinflussung der Kügelchen (§§ 2 und 3). b) der Einfluss der Grenzflächenschichten (§ 4).

§ 2. Zwischen zwei Kondensatorplatten wird eine kleine Metalloder Paraffinkugel eingeführt und die Kapazitätsveränderung  $\Delta C$  des Kondensators wie auch die von der gegenseitigen Beeinflussung zweier Kugeln herrührenden Kapazitätsänderungen, mittels einer sehr empfindlichen Resonanzmethode (s. A. Piekara, I) gemessen.

Die Versuchsergebnisse sind folgende. Für eine einzige Metalloder Paraffinkugel in der Luft wie auch im Alkohol stimmt *dC* mit der Formel (6) überein (s. Tabellen I und 2), wenn nur die Kugeln nicht sehr nahe bei den Kondensatorplatten liegen (s. Tab. 3). Zwei Kugeln in irgendwelcher Lage üben keinen merklichen Einfluss aufeinander aus, wenn nur der Abstand ihrer Mittelpunkte grösser als etwa ihr zweioder dreifacher Durchmesser ist. In einem idealen dispersen Systeme, wo die Kügelchen in regelloser Anordnung auftreten, kann man trotz δ (< I solche ,,Kugelpaare" (seltener die Verbände von je drei Kugein) treffen, in welchen die Abstände der Kugelmittelpunkte von der Länge der Kugeldurchmesser nicht sehr verschieden sein können. Wenn zwei zwischen den Kondensatorplatten in einer grossen Entfernung sich befindende Kügelchen ein Paar bilden, dessen Achse mit den Kraftlinien einen Winkel  $\theta$  bildet, so ändert sich die Kapazität des Kondensators um  $\mathcal{I}C_{\theta}$ ; diese Grösse ist, wie weitere Versuche zeigen, dem Volumen der Kügelchen proportional (s. Fig. 2). Daraus geht hervor, dass die gegenseitigen Beeinflussungen der Kügelchen für die Abhängigkeit der DK des dispersen Systems von der Kügelchengrösse (bei konstant gehaltenem  $\delta$ ) nicht verantwortlich sind, obgleich sie — jedenfalls sehr schwach — die DK verändern.

§ 3. Diese Veränderung wurde unter folgenden Voraussetzungen berechnet: a) es ist ((1, b) es werden nur die Kugelpaare berücksichtigt, weil die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Drei-Kugel-Verbänden, wegen  $\delta \langle \langle I, ausserordentlich klein ist, c \rangle$  die Kügelchen werden als induzierte elementare elektrische Dipole angesehen; diese Voraussetzung wurde (mit Ausnahme der sich berührenden Kügelchen) experimentell bestätigt. Es wurde, statt der erweiterten Clausius-Mosottischen Formel, die Formel (18) aufgestellt, wo A und B durch die Formeln (18a) und (18b) ausgedrückt sind, r den Radius der Kügelchen und d den Abstand der Kondensatorplatten bedeutet. Für feinkörnige Emulsionen
verschwindet der Ausdruck  $B_{\vec{d}}^r$ , der von der Einwirkung der Kügelchen auf die Kondensatorplatten stammt.

§ 4. Die Abhängigkeit der DK der Emulsionen vom Dispersionsgrad ist meiner Meinung nach eine Folge der in den Grenzflächenschichten stattfindenden Prozesse. Sie beruhen auf folgendem: a) in der Grenzflächenschicht befinden sich die Molekeln in einem, im Vergleich mit dem im Innern der Substanz herrschenden, vollständig veränderten Molekularfelde; b) wenn die Molekeln keine Kugelsymmetrie besitzen, so ordnen sich ihre Achsen in der Trennungsschicht regelmässig an, c) in der Mehrzahl der Emulsionen tritt an den Grenzflächen eine Adsorption der gelösten Substanzen hervor, die, wie es scheint, den grössten Einfluss auf die DK der Emulsion ausübt. — Nach den Messergebnissen für die DK der Hg-Vaselinemulsionen (A. Piekara, II) beträgt die Dicke dieser hypothetischen Grenzflächenschichten ungefähr 10<sup>-5</sup> cm, d. h. sie dürften aus etwa 100 Molekellagern bestehen.

Rydzyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sulkowskich.

Eingegangen am 9. Juli 1931.

#### I. Wstęp. Wzór Clausiusa-Mosottiego.

Układy rozdrobnione, występujące w rzeczywistości (roztwory koloidalne, emulsje), są to przeważnie układy, których fazę rozproszoną stanowią bezładnie rozmieszczone kulki, małe w porównaniu ze wzajemnemi odległościami. Tego rodzaju układy rozdrobnione, wolne od t. zw. procesów wtórnych (idealne), są przedmiotem niniejszej pracy.

W teorji Clausiusa i Mosottiego układ taki z kulkami przewodzącemi metalicznie, rozmieszczonemi w ośrodku o stałej dielektrycznej = I, stanowił model substancji dielektrycznej. Jeśli  $\varepsilon$  oznacza stałą dielektryczną układu, a  $\delta$  — stosunek łącznej objętości kulekmolekuł do objętości układu, to wzór Clausiusa i Mosottiego ma postać:

$$\frac{\epsilon I}{\epsilon + 2} = \delta$$
. (1)

Wzór ten sprawdzał doświadczalnie (przed 33 laty) R. Millikan<sup>1</sup>). Używał on emulsyj wody w mieszaninie benzolu i chloroformu, przyczem wodę uważał za przewodnik. W granicach błędów 1% na  $\varepsilon$  otrzymał on zgodność ze wzorem Clausiusa i Mosottiego.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) R. Millikan, Ann. der Phys. 60, 376, 1897.

Badania, jakie przeprowadziłem niedawno nad rozmaitemi emulsjami nowoczesną metodą rezonansową<sup>1</sup>), wskazują na takie zjawiska w układach rozdrobnionych, z których nie zdają sprawy ani teorja Clausius a-Mosottiego, ani teorje późniejsze. Do tych zjawisk należy przedewszystkiem zależność stałej dielektrycznej układu od stopnia rozdrobnienia (wielkości kuleczek). Aby móc porównać wyniki moich pomiarów z wynikami teorji Clausiusa i Mosottiego, należy uogólnić wzór (I) dla układów, których faza rozproszona ma stałą dielektryczną  $\epsilon_I$ , a otaczający ośrodek —  $\epsilon_2$ .

Niech w jednostajnem polu elektrycznem E kondensatora płaskiego znajdują się kuleczki dielektryczne. Promień r kulek ma być mały wobec ich wzajemnych odległości i wobec odległości płyt kondensatora. Załóżmy narazie, że stała dielektryczna otaczającego ośrodka  $\epsilon_p = I$ .

Każda kulka znajduje się w polu elektrycznem o natężeniu F, innem, aniżeli pierwotne E. Wyraża się ono wzorem:

$$F = E - F_s + \frac{4\pi}{3} P^{-2}).$$
 (2)

 $F_s$ oznacza tutaj tę składową natężenia pola, która pochodzi od kuleczek zawartych w pewnej pomyślanej kuli S, otaczającej każdą kuleczkę układu rozdrobnionego. Promień tej kuli ma być wielki w porównaniu ze wzajemnemi odległościami kuleczek materjalnych, a mały wobec odległości płyt kondensatora. H. A. Lorentz dowiódł, że jeśli kuleczki są rozmieszczone w węzłach sieci kubicznej, to działania ich znoszą się:  $F_s = o^3$ ). Niewielki błąd popełnimy, kładąc i dla układu izotropowego kulek  $F_s = o$ , byleby środki kulek nie zbliżały się do siebie na odległość zbliżoną do ich średnicy. Ten warunek naogół nie jest spełniony w układach rozdrobnionych o bezładnem rozrzuceniu kulek, nawet gdy  $\delta \ll I$ , z czego później zostanie zrobiony użytek (p. §2 i §3).

Jeśli przez p oznaczymy moment kulki, a przez n ich ilość w jednostce objętości, to polaryzacja P naszego układu jest:

$$P = n\phi = n\frac{\epsilon_1 - I}{\epsilon_1 + 2}r^3F = \frac{3}{4\tau}\frac{\epsilon_1 - I}{\epsilon_1 + 2}\delta\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right) . \tag{3}$$

Stąd i z równania, wyrażającego indukcję elektryczną:  $D = \epsilon E = E + 4\pi P$ , otrzymujemy poszukiwane wyrażenie na  $\epsilon$ . Jeśli ośrodek otaczający

A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. III, 313, 1928 (w tekście oznaczone przez I); III, 337, 1928 (ozn. przez II); także Koll.-ZS. 49, 97, 1929.
 Wywód można przekść w krieżca P. Daby i statu Polszy. Walakalati, św.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Wywód można znaleźć w książce P. Debyea: "Polare Molekeln", § 2 (Lipsk, 1929).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) H. A. Lorentz: "Theory of Electrons", 1916, Note 55, str. 308. — Rezultat ten stosuje również Lorentz (jako przybliżenie) do układów izotropowych (tamże, str. 138).

ma stałą dielektryczną  $\epsilon_2 = I$ , to w wyrażeniu tem zamiast  $\epsilon$  i należy położyć – i – . Otrzymujemy w ten sposób wzór Clausiusa - Mosottiego, uogólniony dla dowolnych i  $\epsilon_2$ :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_z}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \ \delta^{-1}. \tag{4}$$

Wzór ten zastosujemy do obliczenia stalej dielektrycznej badanych przezemnie emulsyj rtęci w waselinie<sup>2</sup>), gdyż emulsje te najwięcej są zbliżone do idealnych układów rozdrobnionych. Zależność zmierzonych wartości  $\epsilon$  od  $\vartheta$  wyobrażają linje proste A, B i C (rys. 1). Odnoszą się one do emulsyj o coraz większym stopniu rozdrobnienia. Przytoczone



przy wykresie liczby oznaczają, w jakich granicach znajdują się średnice ziaren badanych emulsyj. Nieco poniżej tych linij przebiega linja C-Mdla wartości  $\epsilon$ , obliczonych na podstawie wzoru (4).

Przytaczając te wyniki, musimy podkreślić dwa ważne punkty:

1. Emulsje o ziarnach mniejszych mają stałą dielektryczną większą.

2. Linje doświadczalne A, B i C (praktycznie biorąc proste) mają w początku osi spółrzędnych inne nachylenie, aniżeli linja teoretyczna C-M.

Na zupełnie odmiennej drodze otrzymał go O. Wiener (Abh. d. Königl. Sachs. Ges. d. Wiss. 32, 509, 1912).

<sup>2)</sup> A. Piekara, II.

Powyższą niezgodność pomiędzy wzorem (4) a doświadczeniem można w sposób formalny usunąć następującemi dwoma sposobami:

a) albo na natężenie pola, indukującego moment kulki, zamiast wyrażenia (2) położyć:

$$F^* = (I - g) F, \tag{5}$$

b) albo zamiast stałych  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$  położyć wartości inne, nieco zmienione.

Pierwsza możliwość oznaczałaby, że kulka znajduje się w silniejszem polu elektrycznem aniżeli F, druga — że stałe dielektryczne obu faz zmieniają się nieco, gdy fazy wejdą w zetknięcie (p. § 4). W dalszym toku tej pracy okaże się, że obie możliwości w układach rozdrobnionych mają miejsce. Nie obie jednak są odpowiedzialne za zależność stałej dielektrycznej od stopnia rozdrobnienia.

Ażeby doświadczalnie zbadać przypuszczenie, wyrażone pod a), wykonałem szereg prostych doświadczeń nad oddziaływaniem w polu elektrycznem kulek dielektrycznych lub przewodzących wzajemnie na siebie i na płyty kondensatora.

### § 2. Polaryzacja kulek dielektrycznych w polu elektrycznem.

A. Opis metody doświadczalnej.

Pomiędzy płyty płaskiego kondensatora wprowadzamy kulkę dielektryczną, o średnicy bardzo małej wobec odległości płyt. Skutkiem tego pojemność kondensatora zmieni się o  $\Delta C$ .

Jeśli zaniedbamy wzajemne oddziaływanie pomiędzy kulką a jej obrazami elektrycznemi w płytach, oraz wpływ brzegów kondensatora, to  $\varDelta C$  oblicza się jako:

$$\boldsymbol{\varDelta} C = \boldsymbol{\imath}_2 \, \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_1 - \boldsymbol{\varepsilon}_2}{\boldsymbol{\varepsilon}_1 + 2 \, \boldsymbol{\varepsilon}_2} \cdot \frac{\boldsymbol{r}^3}{\boldsymbol{d}^2}; \tag{6}$$

dla kulki metalowej i kondensatora powietrznego mamy:

$$\Delta C = \frac{r^3}{d^2}.$$
 (6a)

Wychodząc z założenia, że na kulkę działa zmienione pole elektryczne (1+q) E, dojdziemy podobnie do wzoru:

$$A C' = (x + q) \epsilon_{g} \frac{\epsilon_{I} - \epsilon_{g}}{\epsilon_{I} + 2 \epsilon_{g}} \frac{r^{s}}{d^{2}}.$$
 (6b)

Stosowałem dwa kondensatory miernicze: jeden powietrzny, drugi do napełniania cieczą. Pierwszy składał się z dwóch prostokątnych płyt metalowych o wymiarach  $38 \times 52$  cm, umocowanych na izolatorach parafinowych. Odległość płyt była zmienna. Pomiędzy płyty można było wprowadzić na niciach jedwabnych jedną, lub dwie kulki metalowe, lub parafinowe w dowolnej od siebie odległości. Urządzenie pozwalało również na zmienianie kierunku osi zespołu dwóch kulek (t. zn. prostej łaczącej ich środki).

Kondensator mierniczy napełniany cieczą składał się z dwóch kwadratowych płyt cynowych o boku = 10 cm, umieszczonych w szklanem prostopadłościennem naczyniu w odległości 6,1 cm od siebie. Naczynie to ustawione było na izolatorach kauczukowych w drugiem, nieco większem naczyniu, dla ochrony cieczy od zmian temperatury w czasie pomiaru. Kulki wpuszczane były przez szparę, znajdującą się w szklanej przykrywce. Ta część nitki, która zanurzała się w cieczy, została zastąpiona bardzo cienkim włoskiem szklanym. Jako cieczy używałem 95 %-go alkoholu etylowego. Przy wszystkich pomiarach  $\Delta C$  kulkę wprowadzano do tego obszaru, w którym jednorodność pola została stwierdzona (o jednorodności pola upewniamy się, jeśli przesuwanie kulki w płaszczyźnie równoległej do płyt kondensatora nie powoduje zmiany jego pojemności).

Pomiary pojemności wykonywane były metodą rezonansową, którą już dawniej opisałem <sup>1</sup>). Zmiany pojemności, niezwykle małe, mierzyłem bezpośrednio z wychyleń galwanometru zwierciadłowego, cechowanego przed każdym pomiarem. Dokładność pomiarów była zmieniana w zależności od wielkości mierzonych zmian pojemności i wynosiła od 0,6.10<sup>-4</sup> do 3,0.10<sup>-4</sup> j. e. s. na 1 mm skali galwanometru.

B. Kulki metalowe w powietrzu.

Zadanie, jakie sobie postawiłem, można streścić w 2 punktach: I. Pomiędzy płyty kondensatora zostaje wprowadzona kulka. Zachodzi pytanie, czy wzór (6a) jest dokładnie spełniony. Otóż doświadczenie daje zgodność z tym wzorem we wszystkich przypadkach, gdy  $r = \frac{I}{5}$ , oraz gdy kulka znajduje się możliwie najdalej od płyt (mniejwięcej pośrodku). Oto wyniki liczbowe:

Odległość płyt d	$\Delta C$ zmierzone	⊿C obliczone
2,5 cm	201.10 <sup>-4</sup> j. e. s.	200.10 <sup>-4</sup> j. e. s.
5,0 ,,	48 ,,	50
10,0 ,,	12,5 ,,	12,5 ,,

Tablica I. (r = 5,0 mm)

1) A. Piekara, I, oraz Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. IV, 267, 1929.

Promień kulki r	AC zmierzone	$\varDelta C$ obliczone
5,0 mm	12,5.10 <sup>-4</sup> j. e. s.	12,5.10 <sup>-4</sup> j. e. s.
6,0 ,,	21,1	21,6
7,45 ,,	41,3	41,3
10,85 ,,	131,0	127,7

Tablica 2. (d = 10, 0 cm)

Inaczej rzecz się przedstawia, gdy kulka zbliży się do płyty: moment jej rośnie,  $\Delta C$  się zwiększa, jak to wskazuje następująca tablica.

Odległość środka kulki	$\varDelta C$ . 10 <sup>4</sup> zmierzone (j. e. s.)			
od płyty	r=5,0 mm	r=6,0 mm	<i>r</i> =7,45 mm	r=10,85 mm
5,0 cm	12,5	2I,I	4 <b>1</b> ,3	131,0
2,5 ,,	13	22	42	133
I,5 ,,				I42
I,O ,,	I4	23	47	
kulka dotyka płyty	28	52	98	327
kulka dotyka brzegu płyty	119	189	312	780

Tablica 3. (d = 10,0 cm)

Z pomiarów tych widać, jak wielki wpływ indukcyjny wywierają płyty kondensatora na kulki, szczególnie w pobliżu brzegów.

2. Jeśli pomiędzy płytami kondensatora znajdzie się nie jedna kulka, lecz większa ich ilość, to zachodzi pytanie, jak to wpłynie na moment poszczególnej kulki.

Nietrudno było przekonać się w przypadku 2 kulek, że w jakiemkolwiek położeniu nie wywierają na siebie dostrzegalnego wpływu, jeśli tylko odległość pomiędzy niemi jest większa od 2—3 średnic. Mogą ustawiać się dowolnie względem siebie bez widocznej zmiany  $\mathcal{A}$  C. W układzie rozdrobnionym, bezładnym, którego  $\delta \langle \langle I, kulki n a o g ó ł znajdują$ się w odległościach wielkich, wobec swoich wymiarów. Oddziaływania ich wzajemne (zresztą bardzo słabe) — jeśli powołać się na przybliżone twierdzenie L o r e n t z a (p. str. 138) — znoszą się. Nie można tego powiedzieć o w s z y s t k i c h kulkach. W układzie bezładnym, pomimo  $\delta \langle \langle I, znajdą się takie pary (rzadziej trójki) kulek, w których odległości$  środków kulek mogą różnić się bardzo niewiele od ich średnicy. Gdy dwie kulki utworzą taki ciaśniejszy zespół, pojemność kondensatora wzrasta, lub maleje, zależnie od tego, czy oś zespołu jest równoległa, czy prostopadła do linij sił.

Zmianę pojemności kondensatora, gdy dwie kulki, znajdujące się pomiędzy jego płytami w dużej odległości, utworzą zespół o osi, tworzącej kąt  $\theta$  z kierunkiem linij sił, oznaczmy przez  $\Delta C_{\theta}$ . Wykresy I—IV (rys. 2) dają wyniki pomiarów  $\Delta C_{\theta}$  i  $\Delta C_{g\theta}$  w zależności od  $r^{3}$ , przy odległości płyt d = 10,0 cm. Linje I i III odnoszą się do zespołów kulek stykających się ( $\Delta C'_{\theta}$  i  $\Delta C'_{g\theta}$ ), a linje II i IV do zespołów kulek, których środki odległe są o 3r ( $\Delta C''_{\theta}$  i  $\Delta C''_{g\theta}$ ). Widzimy, że powyższe zależności są linjowe. Pewne odstępstwa znajdujemy dla

największych kulek, co się tłumaczy zwiększonym wpływem płyt kondensatora. Jeśli te same zespoły tworzą się w pobliżu płyt, to wielkości zmian pojemności są znacznie większe. Dla przykładu podaję zmniejszenie pojemności  $(\varDelta C'_{g0})_p$  dla zespołów, których kulki stykają się ze sobą i z płaszczyzną płyty kondensatora (prosta V, rys. 2), oraz zwiększenie  $(\varDelta C'_{0})_p$  dla zespołów stykających się kulek, z których jedna dotyka płyty (prosta VI).

Jak widać z tych wykresów, tworzeniu się zespołów towarzyszą znaczne zmiany pojemności, szczególnie w pobliżu płyt<sup>1</sup>).<sup>2</sup> Jednak wszystkie te zmiany są proporcjonalne do r<sup>3</sup>, a więc do objętości kulek. Już z tego wynika, że wpływ geometrycznego rozmieszczenia kulek nie jest odpowiedzialny



za zależność stałej dielektrycznej układu rozproszonego od wielkości kuleczek (przy stałem δ).

Dla rozstrzygnięcia pytania, w jaki sposób wszystkie zespoły wpływają na pojemność układu rozdrobnionego, zbadałem zależność  $\Delta C_{\theta}$  od  $\theta$ . Następująca tablica zawiera odpowiednie dane doświadczalne dla kulek o promieniu r = 10.85 mm przy odległości płyt kondensatora d = 10.0 cm.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nietrudno sprawdzić, że kulka, znajdująca się w pobliżu płyty w odległości od niej =  $\frac{1}{2}l$ , nabywa takiego momentu, jakgdyby znajdowała się w zespole równoległym do linij sił z inną kulką, odległą od niej o l.

θ0	ΔC'θ	H0	<i>⊿С</i> ″ <sub>н</sub>
0 24 42 55 69 75 90	384.10 <sup>-4</sup> j. e. s. 316 ,, 201 ,, 105 ,, 31 ,, 1 ,, -23 ,,	0 18 36 57 90	20.10 <sup>-4</sup> j. e. s. 15 7 0 — 8

Tablica 4.

Oddziaływanie wzajemne 2 kulek na siebie ilustruje rys. 3. K jest to jedna z kulek zespołu, nieruchoma. Druga, ruchoma, znajduje się gdziekolwiek w obrębie "obszaru oddziaływania" S', który stanowi



kulę wydrążoną o promieniu wewnętrznym = 2r i zewnętrznym = qr (q jest liczbą nie przekraczającą kilku jedności).  $E_{\theta}$  jest to kierunek linij sił pola pierwotnego. Jeśli kulka ruchoma zespołu znajdzie się w obszarze I, to  $\Delta C_{\theta} > o$ (oznacza to, że momenty obu kul są zwiększone); jeśli znajdzie się w obszarze II, to  $\Delta C_{\theta} < o$  (momenty zmniejszone). Natomiast na powierzchniach "neutralnych" N N i N'N', obrotowych względem osi  $E_{\theta}$ , jest  $\Delta C_{\theta} = o$ ; obie kulki, choćby się stykały, mają momenty niezmie-

nione. Wartości kątów  $\theta'$  i  $\theta''$  są wzięte z tablicy 4. Powierzchnie N N i N'N' dążą asymptotycznie do powierzchni stożków obrotowych A A i A'A'. Kąt  $\theta_A$  pomiędzy tworzącą stożków i osią  $E_{\theta}$  można obliczyć, jeśli pominiemy zupełnie wzajemne oddziaływanie kulek, uważać je więc będziemy za niezależne elementarne dipole. Wzory (19) (§ 4) wyrażają składowe  $E_R$  i  $E_{\theta}$  całkowitego pola w punktach odległych od środka kuli K o R > r; pole to jest superpozycją pól pierwotnego i własnego kuli. Stąd składowa pola w kierunku  $E_{\theta}$  oblicza się jako:

$$E = E_R \cos \theta - E_\theta \sin \theta = E_\theta + \frac{p}{R^2} (3 \cos^2 \theta - I).$$

Na powierzchni stożków asymptotycznych musi być  $E = E_0$ , zatem  $\theta_A = \arccos \frac{1}{1/3} = 54^0 44'$ .

Powróćny teraz do pytania, w jakim kierunku pójdzie działanie całego szeregu zespołów, powstałych przypadkowo w układzie rozdrobnionym. Stosunek objętości obszarów I i II wynosi w przybliżeniu:  $(I - \cos \theta) : \cos \theta$ , gdzie jako  $\theta$  należy wziąć kąt trochę większy od  $\theta_A$ . Stosunek ten więc niewiele się różni od I. Zatem zespoły zwiększające i zmniejszające pojemność występują mniejwięcej z jednakowem prawdopodobieństwem. Jednak te pierwsze działają kilkakrotnie silniej (por. linje I i III, oraz II i IV, rys. 2), skutkiem czego działanie ich przeważy (potwierdza to rachunek, p. § następny, str. 149).

Zaznaczyć należy, że kulki, znajdujące się w najbliższem sąsiedztwie płyt, mają momenty zwiększone tak, jakgdyby tworzyły zespół ze swoim obrazem elektrycznym w płycie (p. odnośnik <sup>1</sup>) na str. 143). Jednak kulki, położone nieco dalej od płyt, zachowują się już tak, jakgdyby znajdowały się we wnętrzu układu rozdrobnionego, gdyż ze wszystkich stron działają na nie bądź inne kulki, bądź też ich obrazy elektryczne w płytach.

C. Kulki dielektryczne.

Pomiary  $\Delta C$  dla kulki parafinowej ( $\varepsilon_1 = 2,0, r = 0,65$  cm, d = 6,1 cm) tak w powietrzu, jak i w alkoholu ( $\varepsilon_2 = 28$ ) okazują, że w granicach błędu doświadczalnego (1.10<sup>-4</sup> j. e. s.) wzór (6) jest najzupełniej spełniony. Przy zbliżeniu kulki parafinowej (w alkoholu) do płyty pojemność się zwiększa, podobnie jak dla kulki metalowej. Inaczej jednak na brzegach płyt, gdyż pojemność kondensatora niezwykle silnie się zmniejsza:  $\Delta C_6 = -13.10^{-2}$  j. e. s.

Tablica 5 przedstawia zależność  $\Delta C_0$  i  $\Delta C_{g0}$  dla powyższych kulek parafinowych w alkoholu od odległości kulek w zespole. Dla porównania przytoczone są wyniki dla kulek metalowych w powietrzu (r = 10,85 mm, d = 10,0 cm).

Odległość	kulki parafino	we w alkoholu	kulki metalowe w powietrzu		
kul	<b>⊿</b> C <sub>0</sub>	<b>1</b> C <sub>90</sub>	$\Delta C_0$	4 C <sub>90</sub>	
2r 3 <sup>r</sup> 5r	+186.10 <sup>-4</sup> j. e. s. + 60 ,, + 14	—138.10⁴ j. e. s. - 48 - 7	+390.10 <sup>-4</sup> j. e. s. + 20 + 4	— 23.10 <sup>-4</sup> j. e. s. — 8 ,, —	

Tablica 5.

W tym wypadku nie można tak, jak dla kulek metalowych, ocenić, w jakim kierunku idzie zmiana pojemności, wywołana przez wszystkie zespoły układu rozdrobnionego (p. § następny, str. 149). § 3. Obliczenie stałej dielektrycznej idealnego układu rozdrobnionego z uwzględnieniem wzajemnego oddziaływania kulek.

Rachunek poniższy wykonamy w założeniu, że łączna objętość fazy rozproszonej jest bardzo mała wobec całkowitej objętości układu ( $\delta \langle \langle I \rangle$ . Ponadto uwzględnimy tylko zespoły kulek po dwie, zaniedbując zespoły trójkowe, gdyż prawdopodobieństwo tworzenia się ich jest w tych warunkach niezwykle małe.

Każdą kulkę otoczmy powierzchnią kulistą S', poza którą oddziaływanie indukcyjne kulki jest tak słabe, że można je pominąć. Podobnie każdą z płyt kondensatora otoczmy od strony wypełnionej dielektrykiem pewną powierzchnią S''; między powierzchnią tą a płytą jest obszar, wewnątrz którego kulki mają moment zmieniony, a poza tym obszarem — praktycznie niezmieniony.

Niechaj z pośród wszystkich N kulek układu rozdrobnionego kN kulek znajduje się w niezmienionem polu F; k'N kulek — wewnątrz obszarów S' w polu, którego przestrzennie-przeciętna wartość natężenia wynosi:

$$\overline{F'} = F + \overline{H'} = F \ (I + \overline{g'}); \tag{7}$$

wreszcie niechaj k''N kulek znajduje się w obu obszarach S'' w polu o przeciętnem natężeniu:

$$\overline{F''} = F + \overline{H''} = F \ (I + \overline{\varphi''}). \tag{7a}$$

We wzorach tych  $\overline{H'}$  i  $\overline{H''}$  oznaczają przeciętne wartości natężenia pól dodatkowych, pochodzących albo od drugiej kulki zespołu, albo od obrazu elektrycznego w płycie. Jeśli, co zakładamy, wszystkie kulki są jednakowe, to odpowiednio ich przeciętne momenty są:

$$p = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2^{\rho}} r^3 F, \quad \overrightarrow{p'} = p (1 + \overrightarrow{q'}), \quad \overrightarrow{p''} = p (1 + \overrightarrow{q''}). \quad (8)$$

Stąd przeciętna wartość polaryzacji:

$$\overline{P} = \left[ k + (I + \overline{g'}) k' + (I + \overline{f''}) k'' \right] pn,$$

a wobec k + k' + k'' = I, oraz P = n p, mamy:

$$P = (\mathbf{I} + k' \mathbf{q}' + k'' \mathbf{q}'') P.$$

Stosując tę wartość przy obliczeniu \*, otrzymamy zamiast (4):

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} \left( \mathbf{I} + k' \overline{q'} + k'' \overline{q''} \right) \quad \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} \quad \delta \quad . \tag{9}$$

O bliczenie k' i k''. Przypuśćmy, że nasz układ (np. emulsja) powstaje przez wrzucanie kuleczek jednej po drugiej do danego ośrodka — przytem wszystkie położenia kulek są jednakowo możliwe — wówczas prawdopodobieństwo, że (N + I)-sza kulka utworzy nowy zespół (dwójkowy) będzie:

$$P_{N} = \frac{(w - u) (N - N_{z})}{I - N u} , \qquad (10)$$

gdzie  $N_z$  oznacza ilość kulek, tworzących zespoły, w i u oznaczają odpowiednio stosunek objętości kuli S' o promieniu =  $q r (q \ge 2)$ , oraz kuli o promieniu = 2 r do objętości V całego układu:  $w = \frac{4\pi q^3 r^3}{3 V}$ ,  $u = \frac{32\pi r^3}{3 V}$ . Zważywszy, że  $\delta << I$ , można napisać:  $P_N \cong (w - u) N$ . Jeśli całkowitą ilość kulek powiększyć o dN, to ilość kulek tworzących zespoły wzrośnie o  $dN_z$  przyczem:  $dN_z^* = 2 (w - u) N d N$ . Całkowanie tego równania pod warunkiem  $N_z = o$  dla N = o prowadzi do wzoru:  $N_z \cong N^2 (w - u) = N (q^3 - 8)$  , stąd zaś:

$$k' \stackrel{\text{so}}{=} (q^3 - 8) \delta^{-1}). \tag{II}$$

W celu obliczenia k'' (jak również i q'') pomijamy wpływ brzegów, zakładając, że kondensator ma bardzo krótką linję brzegów. Grubość obszaru S'' wynosi  $\frac{I}{2}qr$ , natomiast grubość czynnej części tego obszaru, t. j. tej, w której może się znaleźć środek kulki, wynosi  $\left(\frac{I}{2}q - I\right)r$ . k'' wyraża się jako stosunek objętości czynnych obszarów S'' obu płyt kondensatora do objętości, zawartej pomiędzy temi płytami. Zatem dla kondensatora z płytami o niewielkiej krzywiźnie będzie:

$$k''_{-} = (q - 2) \frac{r}{d}$$
 (12)

O bliczenie  $\varphi'$  i  $\varphi''$ . Ścisłe rozwiązanie tego zagadnienia, a w szczególności jego część elektrostatyczna, nastręcza duże trudności. Rozwiążemy je w przybliżeniu, traktując kulki dielektryczne jak indukowane elementarne dipole. Błąd, jaki przytem popełnimy, pochodzić będzie od kulek, które w zespołach niemal się stykają, (p. niżej), a tych oczywiście jest niezmiernie mało.

Moment elektryczny, jakiego nabywa każda z dwu kulek zespołu, wynosi:

$$\phi' = \alpha \left( F + H' \right), \tag{13}$$

<sup>1</sup>) Dalszych wyrazów rozwinięcia k', zawierających  $\delta^2$  i t. d., stosować nie będziemy. Byłoby to nieistotne wobec pominięcia zespołów kulek po trzy. gdzie « jest zdolnością polaryzacyjną dipola-kulki:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} r^3, \tag{13a}$$

F wyraża natężenie pola zewnętrznego (wzór 2), a H' jest to składowa w kierunku F natężenia pola, pochodzącego od drugiej kulki zespołu:

$$H' = \frac{p}{l^3} (3 \cos^2 \theta - I);$$
 (13b)

loznacza tutaj odległość kulek, <br/>a $\theta$  — kąt pomiędzy liF. Ze wzorów (13) <br/>i (13b) wynika:

$$H' = \frac{\frac{\alpha}{l^3} (3 \cos^2 \theta - I)}{I - \frac{\alpha}{l^3} (3 \cos^2 \theta - I)} F = \varphi' F.$$
(14)

Obliczenie g' wykonamy pod warunkiem, że ilość kulek N jest wielka i że wszystkie kierunki osi zespołów są jednakowo prawdopodobne. Wówczas mamy:

$$q'' = \frac{1}{v} \int_{(v)} q' dv; \qquad (15)$$

całka rozciągnięta jest na kulę wydrążoną w środku o objętości  $v = \frac{4\pi}{3} (q^3 - 8) r^3$ . Bez wielkiej szkody dla dokładności górną granicę całkowania można przesunąć do  $\infty$ , gdyż poza sferą S' oddziaływanie kulek ma być znikomo małe. Korzystając ze wzoru (14), napiszemy:

$$\overline{q'} = \frac{3 \alpha}{2 (q^3 - 8) r^3} \int_{2rl}^{dl} \int_{\theta}^{\pi} \frac{(3\cos^2 \theta - 1) \sin \theta}{1 - \frac{\alpha}{l^3} (3\cos^2 \theta - 1)} d\theta .$$

Rozwijając funkcję  $\frac{I}{I - \frac{\alpha}{p}(3\cos^2 \theta - I)}$  w szereg i całkując, otrzymamy następujące rozwiniecje  $\alpha'$ :

$$\overline{q'} = \frac{I}{q^3 - 8} \left[ \frac{I}{I0} \left( \frac{a}{r^3} \right)^2 + \frac{I}{280} \left( \frac{a}{r^3} \right)^3 + \frac{I}{II20} \left( \frac{a}{r^3} \right)^4 + \dots \right].$$
(16)

W celu obliczenia  $\varphi'$  kładziemy we wzorze (14)  $\theta = 0$  i przy pomocy podobnego rachunku otrzymujemy:

$$\overline{q'} = \frac{1}{q-2} \left[ \frac{1}{4} \cdot \frac{a}{r^3} + \frac{1}{40} \left( \frac{a}{r^3} \right)^2 + \frac{1}{256} \left( \frac{a}{r^3} \right)^3 + \frac{1}{1408} \left( \frac{a}{r^3} \right)^4 + \dots \right].$$
(17)

Zbierając wzory: (9), (11), (12), (13a), (16) i (17), otrzymujemy na stałą dielektryczną idealnego układu rozdrobnionego wyrażenie postaci następującej:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2 \epsilon_2} \left( I + A\delta + B \frac{r}{d} \right) \frac{\epsilon_I - \epsilon_2}{\epsilon_I + 2 \epsilon_2} \delta, \tag{18}$$

148

gdzie:

$$A = \frac{I}{I0} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^2 + \frac{I}{280} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^3 + \frac{I}{II20} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^4 + \dots, (I8a)$$
$$B = \frac{I}{4} \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} + \frac{I}{40} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^2 + \frac{I}{256} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^3 + \frac{I}{I408} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^4 + \dots (I8b)$$

W doświadczeniu z emulsjami, czy też zawiesinami mamy najczęściej  $r \langle \langle d.$  Wówczas wyraz  $B_{\overline{d}}^{r}$  pomijamy wobec  $A \delta$ . Jak widać ze wzorów (18) i (18a), wpływ wzajemny kulek na siebie powoduje zwiększenie stałej dielektrycznej, gdy  $\epsilon_{1} \rangle \epsilon_{2}$ , albo zmniejszenie, gdy  $\epsilon_{1} \langle \epsilon_{2}$ (w obu tych przypadkach bowiem jest  $A \rangle o$ ). Z mianyte jednak są bardzo małe w porównaniu z odstępstwami od wzoru (4), jakie znalazłem dla emulsyj rtęci w waselinie (i in.). Tutaj widocznie występuje bardzo silny wpływ warstewek granicznych, zależny od wielkości rozwiniętej przez kuleczki powierzchni (p. § 4).<sup>1</sup>)

§ 4. Próba jakościowego wytłumaczenia zależności stałej dielektrycznej układu rozdrobnionego od stopnia rozdrobnienia.

Zarówno na drodze doświadczalnej (§ 2), jak i rachunkowej (§ 3) przekonaliśmy się, że zmienność stałej dielektrycznej układu rozdrobnionego wraz z wielkością kulek, oraz odstępstwa od wzoru Clausiusa-Mosottiego nie mogą być wytłumaczone oddziaływaniem wzajemnem kulek pomiędzy sobą i płytami kondensatora (a więc względami geometrycznemi). Pozostaje alternatywa druga (str. 140), którą należy interpretować w ten sposób, że cienkie warstewki obu ośrodków na granicy zetknięcia mają stałą dielektryczną zmienioną. Zmiana całkowita bedzie tem wieksza, im ziarna będą drobniejsze.

Z wyników doświadczalnych można wnosić o grubości tych hypotetycznych warstewek granicznych. Weźmy np. emulsje rtęci w waselinie (rys. 1) o najdrobniejszych ziarnach, gdzie średni promień najczęściej

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Żeby wyprowadzenie wzoru (18) oprzeć na silniejszych podstawach doświadczalnych, sprawdziłem, jak dalece usprawiedliwionem było przy obliczaniu  $\overline{g'}$  i  $\overline{g'}$ zastępowanie kulek elementarnemi dipolami. W wyniku okazało się, że kulki w zespołach zachowują się jak elementarne indukowane dipole. Wyjątek stanowią tylko zespoły kulek stykających się, i to w niektórych szczególnych położeniach (p.bliż. A. Piekara: "Das dielektrische Verhalten disperser Systeme", Koll. - ZS. (w druku).

występujących ziaren wynosi około  $I \mu$ . Jeśli przesadnie zresztą przypuścimy, że warstewki graniczne w waselinie, przylegające do kulek rtęciowych, mają stałą dielektryczną zwiększoną do  $\infty$ , to otrzymamy, że grubość takiej warstewki musi wynosić około 10<sup>-5</sup> cm, czyli co najmniej 100 pokładów molekularnych.

Warstewki takie tworzą się po obu stronach powierzchni każdej kulki. Lecz, jak nietrudno widzieć, wywierają niejednakowy wpływ na polaryzację elektryczną całego układu. — Niech omawiana kulka dielektryczna znajduje się w jednorodnem polu elektrycznem o pierwotnem natężeniu  $E_{\theta}$ . Wypadkowe pole zewnętrzne w odległości R > r od środka kuli wyraża się wzorami: <sup>1</sup>)

$$E_{R} = \left(E_{\theta} + 2\frac{p}{R^{3}}\right)\cos\theta, \quad E_{\theta} = \left(-E_{\theta} + \frac{p}{R^{3}}\right)\sin\theta. \tag{19}$$

Dla punktów wewnętrznych kuli pole, jak wiadomo, jest jednorodne i równoległe do  $E_{\theta}$ :

$$E' = \frac{3 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2} E_0. \tag{20}$$

Polaryzacja w kierunku  $E_{\theta}$  jest proporcjonalna do składowej E natężenia pola w tymże kierunku; zatem dla warstewek zewnętrznych, kładąc  $R \cong r$ , będziemy mieli:

$$E = E_R \cos \theta - E_\theta \sin \theta = E_\theta \left[ I + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_2}{\varepsilon_I + 2\varepsilon_2} \left( 3 \cos^2 \theta - I \right) \right]$$
(19a)

Jeśli w układzie rozdrobnionym  $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$  (np. emulsja wody w oleju), to naogół  $E' \ll E$ ; wobec tego tylko zewnętrzne warstewki graniczne wywierają główny wpływ na polaryzację układu. Natomiast gdy  $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$ (np. emulsja oleju w wodzie), to  $E' \cong \frac{3}{2}E_0$ , zaś  $E \cong o$  w okolicy biegunów kulki ( $\theta = o^{\theta}$ ) i  $E \cong \frac{3}{2}E_0$  w okolicy koła równikowego ( $\theta = 90^{\theta}$ ). W tym wypadku obie warstewki grają ważną rolę.

Poniżej wymienię trzy rodzaje procesów, które, jak sądzę, zwiększają tak znacznie polaryzację elektryczną warstewek granicznych.

I. Molekuła, przeniesiona z wnętrza jednej z faz emulsji na powierzchnię kulki, znajduje się już w innem elektrycznem polu wewnętrznem (molekularnem), aniżeli poprzednio. O ile przedtem działały na nią ze wszystkich stron spolaryzowane molekuły tego samego ciała, to teraz z jednej strony działają molekuły drugiej fazy. Przypuśćmy, że  $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$  i zwróćmy uwagę na warstewkę graniczną zewnętrzną względem

<sup>1)</sup> P. J. Frenkel: "Lehrbuch der Elektrodynamik", J. Springer, 1928, tom 2. str. 432.

kulki. W warstewce tej, w okolicy biegunów kulki, momenty molekuł są silnie zwiększone, natomiast w pobliżu koła równikowego — zmniejszone. W sumie moment całej warstewki jest zwiększony. Można się o tem przekonać przy pomocy rachunku (którego tu nie przytaczam), jeśli założymy, że molekuły obu faz zachowują się jak indukowane dipole, które leżą po obu stronach powierzchni kulki i indukują się parami (oczywiście uproszczony ten obraz jest daleki od rzeczywistych stosunków, pozwala nam tylko wyciągnąć wniosek co do znaku omawianego efektu).

2. Jeśli obie fazy emulsji są cieczami izotropowemi, ale ich molekuły nie posiadają symetrji kulistej, to mamy jeszcze jeden przypadek, w którym warstewki graniczne mogą wywrzeć wpływ na stałą dielektryczną emulsji. Niech molekuły posiadają np. symetrję wydłużonej elipsoidy. We wnętrzu cieczy, z powodu ruchu cieplnego, żaden kierunek nie jest uprzywilejowany. Natomiast w warstewkach granicznych molekuły ustawiają się swojemi dłuższemi osiami albo prostopadle, albo równolegle do powierzchni granicznej, zależnie od składu i właściwości chemicznych cieczy<sup>1</sup>. Ażeby się zorjentować, w jakim kierunku efekt ten wpłynie na polaryzację całego układu, obliczymy polaryzację warstewek monomolekularnych, przylegających z obu stron do powierzchni kulki. Rezultat, z powodu upraszczających założeń, jakie zrobimy, będzie miał charakter jakościowy.

Niech główne składowe tensora zdolności polaryzacyjnej molekuły, znajdującej się w zewnętrznej warstewce granicznej, są: i  $a_s = a_3$ ; kierunek  $a_1$  niech będzie prostopadły do powierzchni rozważanej kulki dielektrycznej. Każda molekuła znajduje się w zewnętrznem polu, wyrażonem wzorami (19). Jeśli dla dalszego uproszczenia obrazu pominiemy wpływ pól molekularnych, to składowa w kierunku  $E_g$  momentu molekuły w warstwie granicznej będzie:

$$m = \alpha_1 E_R \cos \theta - \alpha_2 E_H \sin \theta$$
.

Podstawiając na  $E_R$  i  $E_{ij}$  wartości ze wzorów (19), w których kładziemy R = r, można obliczyć moment elektryczny warstewki granicznej jednomolekularnej. Wyraża się on jako całka  $\int_{(V)}^{n} m \, dV$ , gdzie *n* oznacza

ilość molekuł w jednostce objętości tej warstewki, a V – jej objętość. Stąd na średnią wartość polaryzacji takiej warstewki, otrzymujemy:

$$P' = \frac{n}{r} \int_{\nabla} m \, dV = \frac{n}{2} \int_{0}^{T} (\alpha_1 E_R \cos \theta - \alpha_2 E_\theta \sin \theta) \sin \theta \, d\theta,$$

<sup>1</sup>) Por. H. Frenndlich: "Kapillarchemie", Akad. Verlagsgesellschaft, Lipsk, 1923. str. 430. a po obliczeniu:

$$P' = \left[ v_{\theta} + \frac{2}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \left( a_1 - a_2 \right) \right] n E_{\theta},$$

gdzie  $a_0 = \frac{a_1 + 2a_2}{3}$  oznacza średnią zdolność polaryzacyjną molekuł, znajdujących się we wnętrzu cieczy. Widzimy stąd, że np. przy  $a_1 a_2$ warstwa graniczna zewnętrzna ma polaryzację zwiększoną, jeśli  $\epsilon_1 \epsilon_2$ , albo zmniejszoną, jeśli  $\epsilon_1 < \epsilon_2$ . Dla warstewek granicznych wewnętrznych, ze względu na jednorodne pole (20), panujące wewnątrz kuli, otrzymuje się polaryzację niezmienioną:  $P' = a_0 n E'$ . W tym procesie zatem główną rolę odgrywają tylko warstewki zewnętrzne.

W rzeczywistości wyżej opisane zjawisko idzie zawsze w parze z procesem, opisanym pod I., który dla tego kształtu molekuł występuje w daleko silniejszej formie, aniżeli dla molekuł o symetrji kulistej. Procesy te nie ograniczają się tylko do jednej warstewki monomolekularnej, lecz tworzą "dyfuzyjną" warstewkę graniczną, wyróżniającą się od reszty ośrodka zmienioną polaryzacją elektryczną.

3. Należy wreszcie zwrócić uwagę na to, że emulsje, jakie badałem (A. Piekara, I i II), miały przynajmniej jedną fazę złożoną z wielu składników (olej, waselina są mieszaninami licznych ciał, głównie węglowodorów alifatycznych nasyconych). Poza tem w wielu wypadkach do jednej z faz dodawany był emulgator (oleinian potasu, lanolina). W tych warunkach występuje zjawisko adsorbcji, zarówno dodatniej, jak i ujemnej. Skutkiem tego np. z wnętrza fazy emulsji ubywają te składniki, które, nagromadzając się w warstewkach granicznych, zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy obu faz (prawo G i b b s a). Takie skupianie się składników mieszaniny nie może pozostać bez wpływu na stałą dielektryczną układu rozdrobnionego. Tembardziej. że grubość warstewek adsorbcyjnych często o wiele przewyższa grubość warstewek monomolekularnych.

#### Streszczenie wyników.

I. Sprawdzono, że wzór Clausiusa - Mosottiego (4), uogólniony dla dowolnych stałych dielektrycznych faz zewnętrznej i wewnętrznej, nie daje dobrej zgodności z doświadczeniem, zwłaszcza dla drobnoziarnistych emulsyj (rys. I).

2. Ażeby przekonać się, czy zmienności stałej dielektrycznej układu rozdrobnionego wraz z wielkością kuleczek nie powodują wzajemne oddziaływania między ziarenkami fazy rozdrobnionej, wykonano pomiary momentów elektrycznych dwóch kulek, znajdujących się w jednorodnem polu elektrycznem i wzajemnie się indukujących. Okazało się, że wzajemne oddziaływania kuleczek zmieniają bardzo nieznacznie stałą dielektryczną układu, zmiany te jednak, będąc proporcjonalne do objętości kuleczek, nie zależą explicite od stopnia rozdrobnienia układu.

3. Obliczono stałą dielektryczną idealnego układu rozdrobnionego z uwzględnieniem wzajemnych oddziaływań kulek pomiędzy sobą i płytami kondensatora (wzór 18).

4. Zależność stałej dielektrycznej emulsyj od stopnia rozdrobnienia autor przypisuje wpływowi warstewek granicznych, występujących przy stykaniu się obu faz emulsji. Wpływ ten polega na następującem: I) w warstewce granicznej molekuły znajdują się w innem wewnętrznem (molekularnem) polu elektrycznem, aniżeli we wnętrzu ciała, 2) jeśli molekuły nie mają symetrji kulistej, to w warstewce granicznej kierunki ich osi są prawidłowo ułożone, 3) w większości emulsyj ma miejsce na granicy obu faz adsorbcja rozpuszczonych substancyj, która, jak się zdaje, najwięcej wpływa na zmienność stałej dielektrycznej emulsyj wraz z wielkością ziaren.

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 9 lipca 1931.

# 

Arkadjusz Piekara.

### Stała dielektryczna emulsyj wodnych i alkoholowych.

Die Dielektrizitätskonstante der Wasser- und Alkohol-Emulsionen.

Zusammenfassung.

§ 1. Meine früheren Untersuchungen über die DK der Emulsionen, deren disperse Phase eine hohe DK und geschlossene Phase eine niedrige DK besitzen, zeigen darauf, dass die DK solcher Emulsionen zugleich mit dem sinkenden Durchmesser der Kügelchen wächst; weiter, dass die Lorenz-Lorentzsche Formel, die für homogene Mischungen (und nur für die von dipolfreien Flüssigkeiten 1)) gilt, viel kleinere &-Werte, als die gemessenen, liefert 2). Herr K. Lichtenecker berechnete versuchsweise die DK dieser Emulsionen nach seiner "log. Mischungsregel", die ¿-Werte aber fielen dabei überhaupt viel grösser aus<sup>3</sup>). Eine viel bessere Übereinstimmung liefert die erweiterte Clausius-Mosottische Formel<sup>4</sup>). Den Vergleich der berechneten und gemessenen de-Werte für die Emulsionen von Alkohol-Wasser-Gemisch in Paraffinöl gibt die Fig. 1 an ( $\Delta \varepsilon$  bezeichnet hier die Differenz zwischen der DK der Emulsion ( $\varepsilon$ ) und der des reinen Mediums  $(z_{e})$ ). Die Tatsache, dass die Linien A, B und C nach unten etwas gebrochen sind, wurde von mir so gedeutet, dass der sog. "Dipoleffekt", auch "Orientierungseffekt" genannt, die DK der Emulsion vermindert. Er sollte darauf beruhen, dass die geladenen Kügelchen die benachbarten Flüssigkeitsdipole orientieren und - zu einem gewissen Grade --- unbeweglich machen. Diese Anschauung schienen die Untersuchungen von R. Keller<sup>5</sup>), der für die DK der Goldhydrosole einen überraschend kleinen Wert erhielt, zu unterstützen. Die Messungen jedoch, welche ich seinerzeit für Gold- und Quecksilbersole durchgeführt habe6), verneinen die Keller schen Ergebnisse: die beobachtete Erniedrigung der DK überschreitet kaum die Messfehlergrenzen. Dieses Resultat ist unlängst von R. Fricke und L. Have's tadt') bestätigt worden. Das Ziel der vorliegenden

<sup>1)</sup> S. entsprechende Anm. im polnischen Texte.

<sup>2) 3) 4) 5) 6) 7)</sup> Ibidem.

Arbeit ist zu prüfen, inwieweit dieser Effekt in Wasser- und Alkoholemulsionen auftritt, und ausserdem, ob für diese Emulsionen die Abhängigkeit der DK von der Kügelchengrösse existiert. Mit anderen Worten: es handelt sich um die Abweichungen von der Clausius-Mosottischen Formel.

§ 2. Der Messkondensator ist in der Fig. 2 dargestellt. Im Gefäss A befindet sich die untersuchte Emulsion, im Gefäss B das reine Dispersionsmedium. Hier befindet sich der versilberte Plattenkondensator  $e_1 e_2$ . Der ganze Apparat wurde in ein Ölbad eingetaucht. Um die nicht ausgeglichenen Temperaturdifferenzen der beiden Flüssigkeiten in A und Bmessen zu können, wurde ein Thermoelement angewandt, dessen Lötstellen an die Wände der Gefässe A und B mit dem Woodschen Metall angeklebt und von aussen durch zwei leere Glasskügelchen geschützt wurden. Diese Temperaturdifferenzen überschreiten zwar nicht 0,05<sup>0</sup>, trotzdem wurde bei der Berechnung von  $\Delta \epsilon$  eine Korrektur eingeführt. Indem man die Flüssigkeit aus dem Gefäss B entfernte und die aus dem Gefäss Aeinführte, konnte man die Kapazitätsänderung  $\Delta C$  messen und nach der Formel (I)  $\Delta \epsilon$  berechnen. Diese Werte wurden mit den nach der erweiterten Clausius-Mosottischen Formel (2) (auch Wiener sche Formel genannt) berechneten verglichen.

§ 3. Die für zwei Emulsionen von Gummigutta in Wasser (redestilliert aus der KMnO,-Lösung) gewonnenen Ergebnisse gibt die Tabelle auf der Seite 160 an ( $\Delta \varepsilon$  zmierz. =  $\Delta \varepsilon$  gemessen,  $\Delta \varepsilon$  obl. =  $\Delta \varepsilon$  berechnet nach der Clausius - Mosottischen Formel). Der Kügelchendurchmesser überschreitet nicht 0,7 11. Die gemessenen de-Werte sind kleiner als die berechneten, weil hier eine bedeutende Leitfähigkeit der Emulsion im Spiele ist. Um diese zu beseitigen, habe ich die Messungen für Emulsionen von einem Benzol-Chloroform-Gemisch (spez. Gewicht 1,025) in Wasser ausgeführt. Zum Benzol wurden 3 Proz. Cholesterin als Emulgator zugefügt (andere Emulgatoren, wie Kaliumoleat, Saponin, Albumin u. a., konnten nicht angewendet werden, weil sie eine Leitfähigkeitvergrösserung und Schäumen verursachen). Der Kügelchendurchmesser war zwischen 1  $\mu$  und 3  $\mu$  enthalten. Die Ergebnisse stellt die Tabelle auf der Seite 161 dar. Diese Ergebnisse zeigen nicht auf das Vorkommen des Orientierungseffektes hin. Weil aber die Messfehler hier sehr gross (ca. ± 0,08) waren, wendete ich mich zu Alkoholemulsionen.

Zu diesem Zwecke wurden die Messungen für zwei Serien von Emulsionen von Paraffinöl in einem Alkohol-Wasser-Gemisch vorgenommen. Die Emulsionen der ersten Serie unterschieden sich von den der zweiten dadurch, dass der benutzte (absolute) Alkohol eine Beimengung von I Proz. Kolophonium hatte. Die beiden Phasen der Emulsionen hatten dasselbe spez. Gew. = 0,850. Die Messresultate stellen die Fig. 3 für die erste und Fig. 4 sowie die Tabelle auf der Seite 162 für die zweite Emulsionsserie dar. Im ersten Falle beträgt der Messfehler  $\pm$  0,04, im zweiten  $\pm$  0,02. Aus diesen Ergebnissen kann man folgende Schlüsse ziehen: I. Die Abweichungen von der Clausius-Mosottischen Formel sind hier verhältnismässig viel kleiner, als im Falle der Emulsionen in Medien von niedriger DK; 2. die Erniedrigung der DK, als eine Folge des Dipoleffektes, tritt hier nicht deutlich hervor; 3. die Abhängigkeit der DK von der Kügelchengrösse ist kaum ersichtlich.

Rydzyna, Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sułkowskich.

Eingegangen am 6. Oktober 1931.

§ 1. Dawniejsze moje pomiary stałej dielektrycznej dotyczyły emulsyj cieczy o dużej stałej dielektrycznej (mieszanina wody i alkoholu, woda, rtęć) w ośrodkach o małej stałej dielektrycznej (olej, waselina). Dla wszystkich emulsyj tego typu znalazłem wyraźną zależność stałej dielektrycznej od wielkości kuleczek: im kuleczki mniejsze, tem stała dielektryczna większa. Wyniki pomiarów porównałem z danemi, obliczonemi na podstawie wzoru Lorenza-Lorentza. Wzór ten, jak wynika ze sposobu wyprowadzenia, stosuje się do mieszanin jednorodnych i istotnie daje dobrą zgodność z doświadczeniem dla mieszanin cieczy niedipolowych<sup>1</sup>). Jednak dla mieszanin niejednorodnych, jakiemi są emulsje, wzór ten daje wartości o wiele mniejsze od doświadczalnych<sup>2</sup>). P. K. Lichtenecker próbował zastosować swoja "regułę logarytmiczną", jednak wartości, obliczone na podstawie jego wzoru, są naogół zaduże<sup>3</sup>). Najlepszą stosunkowo zgodność daje uogólniony wzór Clausiusa-Mosottiego, który jednak dla emulsyj rtęci w waselinie daje wartości trochę mniejsze od doświadczalnych<sup>4</sup>). Natomiast dla emulsyj mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym (p. przyp.<sup>2</sup>) zdarzają się odstępstwa w obu kierunkach, jak to przedstawia rys. I. d & oznacza tutaj różnicę pomiędzy stałemi dielektrycznemi emulsji ( $\varepsilon$ ) i czystego ośrodka ( $\varepsilon_g$ ). Granice, w jakich znajdują się średnice ziaren, podane są przy wykresie. Tak widać z wykresu, występuje tu silna zależność stałej dielektrycznej od stopnia

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Por. J. Roliński, Phys. ZS. 29, 658, 1928; St. Rosental, Bull. de l'Ac. Polonaise des Sc., Serie A, 337, 1928.

<sup>2)</sup> A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pols. Tow. Fiz. III, 313 i 337, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Por. A. Piekara, Koll.-ZS. 49, 99 (przyp.<sup>6</sup>)) 1929.

<sup>4)</sup> A. Piekara, Acta Phys. Pol. 1, 135, 1932.

rozdrobnienia, z czego żadna teorja nie zdaje sprawy. Próbę wytłumaczenia tego zjawiska podjął autor w pracy cytowanej w przyp.<sup>4</sup>) na str. poprzedniej.

Na rys. I widoczne są załamania linij A, B i C, tak, że niektóre pun-



kty pomiarów leża pod linją teoretyczną C-M (nie występuje to dla emulsyj w waselinie). Fakt ten tłumaczył sobie autor t. zw. efektem dipolowym, który polegałby na tem. że naładowane ziarenka emulsji skierowywuja i, do pewnego stopnia, unieruchomiają dipole otaczającej cieczy. Poglad ten zdawały się popierać badania R. Kellera<sup>1</sup>) nad stałą dielektryczną roztworów koloidalnych złota, gdzie efekty dipolowe dochodziły rzekomo do ogromnych wartości. Jednak pomiary, 5.10<sup>5</sup> jakie przeprowadziłem dla hydrosoli złota i rtęci<sup>2</sup>), zaprzeczyły wynikom Kel-

lera: zauważone obniżenie stałej dielektrycznej nie wychodzi prawie z poza granic błędów doświadczalnych. Wyniki te zostały niedawno potwierdzone przez R. Frickego i L. Havestadta<sup>3</sup>). Z jednej więc strony należało się spodziewać, że efekt dipolowy, zaznaczający się tak wyraźnie w emulsjach olejowych, wystąpi daleko silniej w emulsjach wodnych. Z drugiej zaś strony przemawia przeciwko temu brak wyraźnego obniżenia stałej dielektrycznej w roztworach koloidalnych. Dla rozstrzygnięcia tej sprawy przeprowadziłem pomiary obecne. Po-

1) R. Keller, Koll. - ZS. 29, 193, 1921.

<sup>2</sup>) A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pols. Tow. Fiz. *IV*, 267, 1929; Koll.-ZS. 52, 179, 1930. — Sprostowanie: Największy efekt dipolowy, jaki otrzymałem dla emulsji Nr. 2 rtęci w glicerynie (0,13±0,05), okazał się watpliwym. Obliczałem bowiem  $\Delta \varepsilon$  ze wzoru empirycznego, słusznego dla emulsyj rtęci w waselinie:  $\Delta \varepsilon = 4\varepsilon_2 \delta$ Jeśli je obliczyć ze wzoru Clausiusa-Mosottiego ( $\varepsilon_1 = \infty$ ,  $\delta \langle \langle 1 \rangle$ :  $\Delta \varepsilon = 3\varepsilon_2 \delta$ , to otrzymamy:  $\Delta \varepsilon_{obl.} = 0,47$ ; a że  $\Delta \varepsilon_{amiers.} = 0,50 \pm 0,05$ , efektu dipolowego nie znajdujemy.

3) R. Fricke i L. Havestadt, ZS. f. anorg. Chem. 196, 120, 1931.

miary wykazały (p. niżej) brak danych, wskazujących na występowanie efektu dipolowego. Nie negując bynajmniej istnienia tego efektu (w granicach błędu doświadczalnego), należy sądzić, że jego wartość jest niezwykle mała.

Innym celem tej pracy było przekonać się, czy stała dielektryczna emulsyj w ośrodkach o dużej stałej dielektrycznej zależna jest od stopnia rozdrobnienia, oraz czy dane doświadczalne zgodne są ze wzorem Clausiusa-Mosottiego.

§ 2. Do pomiarów stałej dielektrycznej używałem tej samej metody rezonancyjnej, co i w pracach poprzednich (l. c.). Zmianę stanowi kondensator mierniczy, którego wygląd przedstawia rys. 2. Badana emulsja znajduje się w naczyniu A, czysty ośrodek — w naczyniu B. Tu znajduje się właściwy kondensator  $e_1 e_2$ , którego części metalowe pokryte były chemicznie czystem srebrem. Przyrząd cały dla zapewnienia jednakowych temperatur obu cieczy, zanurzony był w kąpieli olejnej, zaopatrzonej w mieszadło motorowe M. Niewyrównane różnice temperatur



(naogół nieprzekraczające 0,05°) mierzone były przy pomocy termoelementu, którego spojenia  $t_x$  i  $t_2$  umocowane były na ściankach naczyń A i B przy pomocy stopu W o o d a i ochronione z zewnątrz przyklejonemi pustemi banieczkami szklanemi. Przy obliczaniu  $\Delta \varepsilon$  uwzględniana była odpowiednia poprawka na różnicę temperatur. Zmiana cieczy polegała na usunięciu czystego ośrodka z naczynia B do płóczki C i na wprowadzeniu na jego miejsce emulsji z naczynia A. Jeśli zmianę pojemności kondensatora, jaka przytem nastąpi, oznaczymy przez  $\Delta C$ , to:

$$\Delta t = \frac{\Delta C}{C_{\theta}}, \qquad (1)$$

gdzie  $C_0$  jest t. zw. pojemnością "użyteczną" kondensatora. Wyznacza się ją przez wycechowanie kondensatora cieczą o wiadomej stałej dielektrycznej; do tego celu używałem benzolu, alkoholu absolutnego i starannie oczyszczonej wody. Błąd na  $\Delta \varepsilon$  zależał od rodzaju emulsji (przewodnictwo) a zresztą również od wprawy przy przelewaniu cieczy. Np. dla pierwszej serji emulsyj alkoholowych wynosił  $\pm$  0,04, natomiast dla serji drugiej —  $\pm$  0,02.

Zmierzone  $\Delta \epsilon$  porównywane były z wartościami  $\Delta \epsilon$ , obliczonemi na podstawie wzoru Clausiusa - Mosottiego (uogólnionego dla dowolnych  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$ ), zwanego także wzorem Wienera:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \vartheta. \tag{2}$$

§ 3. Z emulsyj wodnych poddałem pomiarom emulsje gumigutty w wodzie (redestylowanej z roztworu nadmanganianu potasu). Średnica ziaren nie przekraczała 0,7 <sup>11</sup>. Stężenie objętościowe d wyznaczano przez ważenie wysuszonej emulsji<sup>1</sup>). Pomiary *ite* wykonywane były w temperaturze 21,0<sup>0</sup>. Oto wyniki:

δ	<b>⊿</b> ε zmierz.	Δε obl. ²)	
0,00039	0,05	—0,045	
0,00083	0,16	—0,096	

Widzimy, że  $\varDelta \varepsilon$  zmierzone są mniejsze od obliczonych na podstawie wzoru Clausiusa-Mosottiego<sup>3</sup>). Tego zmniejszenia jednak nie można uważać za efekt dipolowy, gdyż wchodzi tu w grę duże przewodnictwo cieczy, zaznaczające się silnem spłaszczeniem krzywej rezonansu. Że istotnie tak jest, pouczają nas pomiary, wykonane dla innych emulsyj wodnych, których przewodnictwo nie jest większe, aniżeli przewodnictwo czystej wody. Są to emulsje mieszaniny benzolu i chloroformu w wodzie.

<sup>1</sup>) Gęstość substancji tworzącej ziarna wynosi według J. Perrina ("Les Atomes") 1,194—1,195.

<sup>2</sup>) Do obliczeń używałem następujących danych: stała dielektryczna wody w  $t=18^0 \epsilon_2=81$ , I (Tabl. Landolta), jej spółczynnik termiczny  $\alpha=0.0045$ , stała diel. gumigutty  $\epsilon_1 = ca. 2$  (wartość ta bardzo nieznacznie wpływa na rezultat obliczeń).

<sup>3</sup>) Dodam, że wartości  $\Delta \epsilon$ , obliczone na podstawie wzoru Lorenza-Lorentza (t. j. jakgdyby rozproszenie gumigutty w wodzie było molekularne), są przeszło dziesięć razy mniejsze (uwzględniając znak —) od wartości zmierzonych. Fazą rozproszoną tych emulsyj była mieszanina benzolu (z dodatkiem 3% cholesteryny, jako emulgatora 1) i chloroformu o ciężarze właściwym 1,025 (w temp. 22<sup>0</sup>). Stała dielektryczna tej mieszaniny wynosiła 2,78 (w temp. 21<sup>0</sup>). Sporządzane były przez wstrząsanie; wielkość ziaren wahała się od 1,4 do 3,4. Pomiary dały następujące wyniki:

t	ð	Δε zmierz.	<b>Δ</b> εobl.
24,0 <sup>0</sup>	0,0034	0,28	0,38
24,2 <sup>0</sup>	0,0034	0,38	0,38
21,8 <sup>0</sup>	0,0031	0,25	0,35

Tutaj wartości zmierzone są większe od obliczonych na podstawie wzoru Clausiusa-Mosottiego. Jednak błędy doświadczalne dla tych emulsyj są tak wielkie (około $\pm$ 0,08), że zaniechałem tych pomiarów i zwróciłem się do emulsyj alkoholowych. W każdym bądź razie już i te pomiary wskazują na nieobecność efektu dipolowego.

Do pomiarów z emulsjami alkoholowemi sporządziłem dwie serje emulsyj. W serji pierwszej fazą rozproszoną jest olej parafinowy (cięż. wł. = 0,850, stała diel.  $\epsilon_I = 2,13$ ), fazą zewnętrzną – mieszanina 1%-go roztworu kalafonji w alkoholu absolutnym i wody w takim stosunku, że cięż. wł. mieszaniny równy jest cięż. wł. oleju parafinowego. Zapobiega to opadaniu ziaren emulsji, skutkiem czego nawet emulsje o wiel-

kich ziarnach są dostatecznie trwałe. Stała diel. fazy zewnętrznej wynosi  $\epsilon_2 = 33,45$  w temp. 22,3°. Pomiary wykonywane były w temperaturze około 22°. Wielkość ziaren zawierała się w granicach 0,7 $\mu$ —100 $\mu$ . Wyniki pomiarów  $\Delta \epsilon$  przedstawia rys. 3. Linja prosta odpowiada war-

The

N



tościom, obliczonym na podstawie wzoru Clausiusa-Mosottie go. Błąd doświadczalny na  $\mathcal{A}\varepsilon$  zawiera się w kółku, otaczającem każdy punkt pomiaru. Widzimy, że  $\mathcal{A}\varepsilon$  zmierzone są nieco większe od obliczonych, jak dla emulsyj poprzednich.

Najdokładniejsze pomiary przeprowadziłem z drugą serją emulsyj alkoholowych. Ażeby uniknąć możliwego wpływu kalafonji na wielkość  $\Delta \epsilon$ , sporządziłem emulsje oleju parafinowego w czystej mieszani-

<sup>1)</sup> Innych emulgatorów, jak: saponiny, oleinianu potasu, albuminy i in. stosować tu nie moglem, ze względu na znaczne przewodnictwo elektryczne roztworów wodnych tych ciał, oraz ze względu na tworzenie się piany.

nie alkoholu (abs., chem. cz.) i wody (redestylowanej j.w.). Gęstości obu faz były równe. Stała diel. fazy zewnętrznej  $\epsilon_2 = 34,76$  w temp. 15,0°. Przewodnictwo elektryczne emulsji niczem się nie różniło od przewodnictwa fazy zewnętrznej. Dla znalezienia ewentualnego wpływu wielkości ziaren na stałą dielektryczną emulsji, sporządziłem 5 emulsyj gruboziarnistych (1 $\mu$  – 400 $\mu$ ) przez kilkuminutowe lekkie wstrząsanie, oraz 4 emulsje drobnoziarniste (0,7 $\mu$  – 70 $\mu$ ) przez silne wstrząsanie kilkugodzinne. Pozatem 2 emulsje miały średnice ziaren zawarte w granicach 1 $\mu$  – 80 $\mu$ . Wszystkie pomiary wykonywane były w temperaturach, różniących się od 15,0° niewięcej, jak o 0,05°. Wyniki przedstawia rys. 4 i następująca tablica:

δ	$\delta \qquad \Delta \epsilon \text{ zmierz.}  \Delta \epsilon \text{ ob!.}$		Średnica ziaren
0,00453	0,20	0,21	0,7—70 µ
0,00463	0,22	0,22	1)
0,02083	0,98	0,98	,,
0,02396	I,IO	— <b>I</b> , <b>I</b> 3	,,
0,01349	0,67	0,64	1 — 80 µ
0,01528	-0,70	0,72	,,
0,00480	0,24	0,23	1 – 400 <i>u</i>
0,00553	—0,29	0,26	,,
0,01349	0,66	0,64	
0,01506	-0,70	0,71	,,
0,02396	—I,19	<b>I</b> , <b>I</b> 3	3.9



Przedewszystkiem widzimy, że odstępstwa od wzoru Clausiusa-Mosottiego są tu stosunkowo daleko mniejsze, aniżeli dla emulsyj w ośrodkach o małej stałej dielektrycznej (por. rys. I, oraz rys. I artykułu, cytowanego w przyp. 4) na str. 157). A więc nie widać działania spodziewanego efektu dipolowego. Również nie spostrzega się prawie zależności stałej dielektrycznej od wielkości ziaren. Na podstawie porównania wartości de zmierz. z Δε obl. (szczególnie dla emulsyj najbardziej stężonych) można zaledwie przypuszczać — i to z dużą dozą ostrożności — że stała dielektryczna tych emulsyj jest nieco większa, gdy ziarna są mniejsze (zależność podobna, jak dla emulsyj w ośrodkach o małej stałej dielektrycznej). Zatem procesy, powodujące zmienność stałej dielektrycznej wraz z wielkością kulek (procesy w warstewkach granicznych, adsorbcja), zmieniałyby stałą dielektryczną w kierunku przeciwnym, aniżeli efekt dipolowy. Być może dlatego otrzymałem tak dobrą zgodność ze wzorem Clausiusa-Mosottiego. Wprawdzie analogiczne stosunki mają miejsce w emulsjach olejowych i waselinowych, ale tam zależność stałej dielektrycznej od wielkości kuleczek występuje w niezwykle silnym stopniu.

Na zakończenie pragnę i tu jaknajserdeczniej podziękować Panu Dyrektorowi Tadeuszowi Łopuszańskiemu, który, otaczając nieustanną życzliwością tutejszą Pracownię, umożliwia mi pracę naukową.

Pracownia Fizyczna Gimn. im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rekopis otrzymany dn. 6 października 1931.



W. S. Urbański.

## O stosowalności wzoru Clausius'a=Mosotti'ego do zawiesin.

l'ber die Anwendbarkeit des Clausius-Mosottischen Gesetzes jür die Emulsionen.

Zusammenfassung.

Wenn eine Schar von materiellen Kügelchen gleicher Grösse, deren Dielektrizitätskonstante  $(DK) \in \text{ist}$ , in regulärer Gitteranordnung im Vakuum verteilt ist, so verhält sich dieses Medium, als ob es die  $DK \in_x$ besässe. Das Clausius-Mosottische Gesetz (1) [allgemeiner (2)], wo $\delta$  die Volumenkonzentration bedeutet, gibt den Zusammenhang zwischen  $\epsilon$  und  $\epsilon_x$ . Aus (1) folgt für  $\epsilon_x$  der Ausdruck (3). — Wenn statt des Vakuums ein Medium von der  $DK \epsilon_o$  vorhanden ist, so gilt gemäss dem Sinne des C.-M. Gesetzes die Formel (1'), die von O. Wiener gegeben wurde <sup>1</sup>). Wenn  $\epsilon = \infty$ , d. h. die suspendierten Teilchen leitend sind, erhält man die Gl. (4).

Die DK einiget Emulsionen wurde von A. Piekara gemessen<sup>2</sup>). Die richtige Berechnung nach den Formeln (3) u. (4) erweist grosse Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen. Und zwar haben die Ölemulsionen meist kleinere Werte der DK, als die nach dem C.-M. Gesetze berechneten. Die metallischen Emulsionen (Quecksilber) hingegen erweisen immer zu grosse Beträge. Um dies zu verifizieren, wurden vom Verfasser Emulsionen der Woodschen Legierung hergestellt. Die Woodsche Legierung wurde bei 100<sup>o</sup> C mit Kolophonium durchgemischt, das Kolophonium mit Benzol entfernt, und die metallische Masse in das Medium Vaselin-Vaselinöl eingeführt. Die Messergebnisse erweisen sehr grosse Abweichungen von den theoretischen Beträgen (s. Tabelle).

Um dies zu erklären, betrachte man das Gleichungssystem (8), welches die Polarisation der Kügelchen im äusseren homogenen Felde

<sup>1)</sup> O. Wiener, Abh. d. Sachs. Akad. d. Wiss. Leipzig, 32, 515, 1912.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. Piekara, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. *III*, 313 u. 337, 1928; *IV*, 267, 1929.

mit Rücksicht auf ihre gegenseitige Wirkung zu berechnen erlaubt. Drei einfache Beispiele werden betrachtet: 1) Ein Paar Kügelchen mit der Zentrilinie parallel zum Feld erweist eine Vergrösserung der Polarisation. 2) Dasselbe Paar, dessen Zentrilinie senkrecht zum Felde steht, erweist eine Verkleinerung der Polarisation. 3) Ein regulärer Oktett erweist immer eine Vergrösserung. Diese einfachsten Beispiele können erweitert werden. Man sieht, dass ein spezieller Charakter der geometrischen Verteilung der Teilchen so gut eine Vergrösserung, wie eine Verkleinerung von  $d \varepsilon = \varepsilon_x - \varepsilon_a$  gegen den theoretischen Wert verursachen kann. Die endliche Grösse der Teilchen bewirkt, dass ihre gegenseitige Wirkung verstärkt wird. Und endlich, die Anwesenheit der Teilchen verschiedener Grösse, so dass die feinen, als ein Medium für die groben dienen, vergrössert den Betrag von  $\int \epsilon$ . Im Lichte dieser theoretischen Möglichkeiten können alle erwähnten Abweichungen von dem C.-M. Gesetze erklärt werden - auf rein geometrischem Wege. Es ist also unmöglich, irgend welche Schlussfolgerungen über etwaige Nebeneffekte (wie der Dipoleffekt) aus diesen Abweichungen zu ziehen, wenn man jene schädlichen Störungen nicht beseitigt hat.

Krakau, Physikalisches Institut der Bergakademie.

Eingegangen am 26. Oktober 1931.

Jeżeli w próżni są rozmieszczone w sposób regularny (według siatki sześciennej) kulki jednej wielkości o stałej dielektrycznej  $\varepsilon$ , wówczas taki ośrodek zachowuje się makroskopowo, jakby posiadał st. d.-e.  $\varepsilon_x$ . Wzór Clausius'a - Mosotti'e go (wzgl. Lorenz'a - Lorentz'a, który jest w istocie ten sam) podaje, że wielkość polaryzacji, mierzonej funkcją  $\frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2}$  ośrodka jest równa polaryzacji, spowodowanej owemi kulkami:

$$\frac{\varepsilon_x - I}{\varepsilon_x + 2} = \delta, \frac{\varepsilon - I}{\varepsilon + 2} = \delta, \phi, \tag{1}$$

gdzie  $\delta$  oznacza ułamek objętości, zajmowanej w I cm<sup>3</sup> przez owe kulki;  $p = \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2}$  jest zdolnością polaryzacji kuli o promieniu jednostkowym. Jeżeli mamy kilka rodzajów kulek o s. d.-e.  $\epsilon_1, \epsilon_2, \ldots$  i stężeniach objętościowych  $\delta_1, \delta_2, \ldots$ , wzór (I) uogólnia się tak

$$\frac{\varepsilon_x - I}{\varepsilon_x + 2} = 2 \, \delta_i \frac{\varepsilon_i - I}{\varepsilon_i + 2} = 2 \, \delta_i \, \dot{p}_i \tag{2}$$

Dla kulek przewodzących  $\varepsilon = \infty$  i  $p = \mathbf{I}$ . Wzory w tej postaci zakładają:  $\mathbf{I}^0$  ośrodek jest próżnią ( $\varepsilon_o = \mathbf{I}$ );  $\mathbf{2}^0$  kulki są małe wobec ich wzajemnych odległości;  $\mathbf{3}^0$  rozkład ich jest regularny.

Do punktów  $2^0$  i  $3^0$  wrócę dalej i pokażę, jak wpływa niespełnienie tych warunków.

Z (I) wynika 
$$\epsilon_x = I + \frac{3 \not p \, \delta}{I - \not p \, \delta}$$
 (3)

wzgl., przy 
$$\varepsilon = \infty$$
,  $\varepsilon_x = I + \frac{3 \delta}{I - \delta}$  (4)

Jeżeli ośrodek nie jest próżnią, lecz posiada s. d.-e.  $\epsilon_o$ , należy na miejsca  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_i$  postawić względne stałe d.-e.  $\epsilon_x/\epsilon_o$ ,  $\epsilon/\epsilon_o$ ,  $\epsilon/\epsilon_o$ , otrzymamy z (I), (3) i (4)

$$\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_o}{\varepsilon_x + 2 \varepsilon_o} = \delta \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon + 2 \varepsilon_o} = p. \delta$$
 (I')

$$\varepsilon_{z} = \varepsilon_{o} \left[ I + \frac{3 \not p \, \delta}{I - \not p \, \delta} \right] \tag{3'}$$

przy  $\varepsilon = \infty$   $\varepsilon_x = \varepsilon_o \left[ I + \frac{3 \delta}{I - \delta} \right].$  (4')

Wzór (1'), podany przez O. W i e n e r' a<sup>1</sup>) jest co do idei wzorem C l a usi u s'a - M o s o t t i'e g o stosowalnym do zawiesin. Z (3') i (4') mamy wyrażenie zmiany s. d.-e.  $\triangle \varepsilon = \varepsilon_x - \varepsilon_o$ , spowodowanej wprowadzeniem do ośrodka zawiesiny:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon \cdot \frac{3 \not p \, \delta}{I - \not p \, \delta} \quad (5) \quad i \quad \Delta \varepsilon = \varepsilon_o \cdot \frac{3 \, \delta}{I - \delta} \quad (6)$$

W przybliżeniu można brać dla małego d

$$\triangle \epsilon = 3 \epsilon_o \phi \delta \quad \text{wzgl.} \quad \triangle \epsilon = 3 \epsilon_o \delta. \tag{7}$$

Stosując powyższe wzory do pomiarów, wykonanych dla różnych emulsyj przez A. Piekarę<sup>2</sup>), otrzymamy skorygowane wyniki (w pracach było błędnie liczone),<sup>3</sup>) które prowadzą do następujących wniosków.

<sup>1)</sup> O. Wiener, Abh. d. Sachs. Akad. d. Wiss. Leipzig, 32, 515, 1912.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. Piekara, Spr. i Pr. P. T. F. III, 313 i 337, 1928; IV, 267, 1929.

<sup>3)</sup> vide A. Piekara, Acta Phys. Pol. I, 135-164, 1932, gdzie zostały przytoczone ważniejsze z tych liczb.

Stwierdzamy, że dla emulsyj wody w oleju w niektórych wypadkach pomiary zgadzają się dobrze ze wzorem C.-M.; w innych zaś  $\varepsilon_x$  doświadczalne jest wyraźnie mniejsze od teoretycznego. Zawiesiny rtęci wykazują stale rozbieżność z teorją:  $\varepsilon_x$  doświadczalne jest większe od teoretycznego. Tylko ostatnie zawiesiny Hg w glicerynie wykazują już nieznaczną nadwyżkę, zresztą trudną do oceny wobec bliskości granicy dokładności pomiaru.

Z 3-ej pracy A. Piekary (Spr. P. T. F. IV, str. 277) dla hydrosolu złota w wodzie znajdziemy liczby, które nie mogą być dokładnie porównane z wynikami pomiarów wobec małych wartości  $I \in$ ; jednak pewne jest, że zmierzone  $\Delta \epsilon$  wypada ujemne, gdy ze wzoru (7) powinnoby być zawsze dodatnie; zgadza się ten fakt z pomiarami innych badaczy. Tłumaczy się takie zjawisko wpływem dipolów wody; jednak, jak to będzie dalej wyjaśnione, nie da się ilościowo tego wpływu zmierzyć, skoro nie wiemy, jakie zmiany  $I \epsilon$  są spowodowane czynnikami czysto geometrycznemi.

Ażeby sprawdzić rozbieżność wyników doświadczalnych ze wzorem C.-M., wykonałem kilka pomiarów, biorąc, jako metal rozdrobniony, stop Wood'a z małym dodatkiem rtęci<sup>1</sup>). Dzięki temu kulki były ciałami stałemi, co usuwa ewentualne wątpliwości, czy ich drgania w zmiennem polu elektrycznem nie powodują jakich komplikacyj. Metal W o o d'a był rozcierany z kalafonją dłuższy czas w temperaturze wrzącej wody z pomocą mieszadła poruszanego motorkiem. Otrzymywała się emulsja tego metalu w kalafonji, której dawano spokojnie zastygnąć. Kalafonja usuwana była benzenem, a masa proszku metalicznego wielokrotnie przemywana dekantacją (masie nie wolno dać wyschnąć, bo w przeciwnym razie kulki zlepiają się i trudno je znowu zemulgować). Proszek metaliczny przenoszony był do ośrodka wazelinowego w ten sposób, że na zakończenie na masę przemywaną nalewano roztwór ośrodka w benzenie, taką mieszaninę wylewano na miseczkę z pewną ilością ośrodka, benzen odparowywano (na zakończenie w próżni), i wszystko wymieszano sztywnym papierem z większą ilością ośrodka. Jako ośrodek użyta była mieszanina wazeliny (49,1%) z olejem wazelinowym (50,9%). gdyż czysta amerykańska wazelina jest zbyt twarda i ciągliwa, co utrudnia usunięcie z niej powietrza. Mieszanina ta w temperaturze 30º jest calkiem jeszcze gęsta, zaczyna topić się około 35°. Ciężar właściwy oznaczony był piknometrem w kilku temperaturach; do obliczeń wzięto: w 22°,6 d=0,86242, w 25°,5 d=0,85958.

<sup>1)</sup> Rtęć dostała się przypadkowo wskutek pęknięcia termometru, lecz okazała się korzystną, gdyż cząstki były dokładnie kuliste; czysty zaś stop W o o da, wzgl. B u d g e n'a, dawał pewną, choć nieznaczną, ilość zdeformowanych kulek.

Stala dielektryczna była mierzona metodą rezonansową, skonstruowaną przez prof. Dr. M. Jeżewskiego. Kondensator pomia-

rowy składał się z dwóch płaskich okrągłych mosiężnych plyt A i B(p. rys. 1) średnicy 45 mm, wsuwanych do ebonitowej oprawy D w postaci wydrążonego walca. Odległość między płytkami była utrzymywana przez 3 szklane trójkąciki s grubości 0,8 mm, umieszczone po brzegach. Do M była przykręcana plecionka paru cm długości, przylutowana dalej do sztywnego drutu umocowanego na ebonitach i łączącego się z kondensatorem obrotowym przyrządu. Załączanie górnej płyty dokonywane było sztyftem, przesuwanym pionowo i umocowanym przy stole apara-



tury; sztyft zanurzał się w naczyńku N ze rtęcią. Kondensator pomiarowy był ustawiany na taburecie przymocowanym do podłogi.

Napełnianie kondensatora i usuwanie powietrza w próżni było wykonywane w sposób podobny do opisanego przez p. Piekarę, wobec czego te szczegóły pomijam. Kondensator był wycechowany olejem parafinowym, którego st. d.-e. była oznaczona metodą bezwzględną. (w  $\sim 21^{\circ}C = 2,1775 \pm 0,001$ ). Pojemność kondensatora pomiarowego z ośrodkiem ( $\epsilon$ ) ma postać  $K = C_o - \epsilon C_1$ . Wielkość  $C_1$  z kilku pomiarów wypadła zgodnie  $C_1 = 523,5$  jednostek skali; natomiast  $C_0$  zmieniło się, mając wartość 96,2 dla pierwszych pomiarów a 94,0 dla ostatnich (prawdopodobnie wskutek przesunięcia się doprowadzających drutów). Zmiana st. d.-e. wynosi  $\Delta \epsilon = \frac{\Delta K}{C_{c}}$ ; jako J K były brane różnice między bliskiemi sobie pomiarami z czystym ośrodkiem i z odnośną zawiesiną, które to pomiary były między sobą przeplatane; dzięki temu wpływ zmiany  $C_0$  na 1K był, praktycznie biorąc, wyeliminowany. Podobnie  $C_0$  eliminuje się przy wyznaczaniu & ośrodka; (gdyby nawet wziąć najniekorzystniejszą rozpiętość wahania wartości Co, wielkość & zmieniłaby się tylko o 0,2%; przy pomiarach względnych i większy błąd byłby bez znaczenia).

Zmiana st. d.-e.  $\epsilon_0$  ośrodka z temperaturą była stwierdzona w ten sposób, że kondensator napełniony ośrodkiem stał zmontowany przy aparaturze kilka dni, w ciągu których temperatura pokoju uległa wahaniu od 21<sup>0</sup>,4 do 25<sup>0</sup>,0; otrzymano:

w 21°,4 
$$\varepsilon_0 = 2,196$$
, w 25°  $\varepsilon_0 = 2,188$ .

Koncentracja zawiesin była oznaczana wagowo; zawartość z pomiędzy płytek kondensatora była starannie wybierana i przenoszona do kwarcowego tygla Gooch'a, ośrodek był odmywany gorącym benzenem i suchym eterem. Do obliczenia koncentracji objętościowej 8 brano ciężar właściwy stopu = 9,64 z pomiaru na wadze hydrostatycznej (analitycznej); niestety jednak dokładność oznaczenia wagowego zostaje anulowana nieokreślonością składu samego stopu, który nie jest eutektykiem (jak również wypróbowany stop według przepisu Budgen'a), tak że przy krzepnięciu różne próbki mają różniące się cięż. właściwe. Powyższą liczbę, jako najodpowiedniejszą, otrzymano dla próbki metalu, zebranego z użytej już zawiesiny; rozbieżności między pomiarami dosięgają 1%; taką dokładność należy przypisać powyższej liczbie. Wielkość kulek przeważnie była  $3-5 \mu$ ; trafiały się większe do 20 //, i tylko wyjątkowo można było znaleźć 35 //; drobne dochodziły do granic widzialności w zwykłym mikroskopie. W pomiarze Nr. 1 przez sedymentację wielkość cząstek była nieco obniżona. Nie udało się podzielić kulek według wielkości, co było początkowo planem pracy. Oceny procentowego rozdziału wielkości nie robiłem wobec bezcelowości, jak wyjaśnia teorja odstępstw od prawa C.-M. podana w dalszym ciagu.

Né	t <sup>o</sup>	δ	$\frac{3\delta}{1-\delta}$	teoretyczne Λε	doświad- czalne <b>d e</b>	różnica + %
I	24,5	0,00166	0,005	0,01095	0,0 <b>168</b>	53,4
2	23,3	0,0052	0,0157	0,0344	0,0632	83,7
3	21,7	0,00896	0,027	0,0595	0,117	96,4
4	23	0,022	0,067	0,147	0,169	15,3
5	22,2 23,5	0,0 <b>3</b> 03	0,094	0,205	0,251	21,8
6	22,5	0,0454	0,143	0,313	0,378	20,5

Pomiary:

Oprócz przytoczonych pomiarów, wykonano kilka innych (jako mniej dokładne, nie są podane), gdzie  $\delta$  dosięgało 0,1, a wynik był zawsze ten sam:  $\Delta \varepsilon$  doświadczalne jest dużo większe, niż obliczone ze wzoru C.-M. (7). Odchylenie to jest przytem, jak widzimy, bardzo nieregularne. Dla objaśnienia tych wyników zwróćmy się do teorji.

Jak wspomniano na wstępie, wzór C.-M. (I) zakłada kilka warunków co do rozkładu i wielkości cząstek. Rozpatrzmy z początku wpływ samego rozkładu, przyjmując wielkość kulek za bardzo małą wobec ich wzajemnych odległości, tak że pole wytworzone w tej odległości przez spolaryzowane kulki można uważać za jednorodne.

Niech mamy dane pole jednorodne, równoległe do osi x o natężeniu F; jego potencjał jest P = -F.x. W tem polu w punktach  $(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$  są rozmieszczone dipole o momentach  $M_i$ , których składowe są  $M_{ix}$ ,  $M_{iy}$ ,  $M_{iy}$ . Potencjał w punkcie (x, y, z) dipola  $M_i$  jest, jak wiadomo

$$V_i = \frac{M_i \cos q_i}{r_i^2}$$
, gdzie  $r_i^2 = (x - \xi_i)^2 + (y - \eta_i)^2 + (z - \zeta)^2$ ,

 $\boldsymbol{\varphi}_i$  jest kątem między wektorami  $\boldsymbol{\gamma}_i$  oraz  $\boldsymbol{M}_i$ .

Całkowity potencjał w (x, y, z) jest sumą poszczególnych  $V(x, y, z) = P + 2V_{z}$ 

$$M_{i} \cos q_{i} = \frac{1}{r_{i}} \left[ M_{iz} \left( x - \xi_{i} \right) + M_{iy} \left( y - \eta_{i} \right) + M_{iz} \left( z - \zeta_{i} \right) \right].$$
 (a)

Natężenie pola w punkcie (x, y, z) wyrazi się tak:

$$E(x, y, z) = -\operatorname{grad} V = -\Sigma \operatorname{grad} \left( M_i \frac{\cos q_i}{r_i^2} \right) + F. \quad (b)$$

Obliczmy składowe wektora grad  $\frac{x-z}{r^3}$ 

$$grad_{x} \frac{x-\xi}{r^{3}} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{x-\xi}{r^{3}} = \frac{1}{r^{3}} - \frac{3(x-\xi)^{2}}{r^{5}},$$

$$grad_{y} \frac{x-\xi}{r^{3}} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{x-\xi}{r^{3}} = -\frac{3(x-\xi)(y-\eta)}{r^{5}},$$

$$grad_{z} \frac{x-\xi}{r^{3}} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{x-\xi}{r^{3}} = -\frac{3(x-\xi)(z-\zeta)}{r^{6}},$$
(c)

Analogiczne wzory otrzymamy dla składowych wektorów grad  $\frac{y-\eta}{r^3}$ i grad  $\frac{z-\zeta}{r^3}$ .

Mając wzory (c) i dwie trójki analogicznych, znajdziemy składową w kierunku osi x:

$$E_{x}(x, y, z) = - \left[ M_{ix} \operatorname{grad}_{x} \frac{x - \xi_{i}}{r_{i}^{3}} + M_{iy} \operatorname{grad}_{x} \frac{y - \eta_{i}}{r_{i}^{3}} + M_{iz} \operatorname{grad}_{x} \frac{z - \zeta_{i}}{r_{i}^{3}} \right] + F = - \sum \left[ M_{ix} \frac{(y - \eta_{i})^{2} + (z - \zeta_{i})^{2} - 2(x - \xi_{i})^{2}}{r_{i}^{5}} - M_{iy} \frac{3(x - \xi_{i})(y - \eta_{i})}{r_{i}^{5}} - M_{i} \frac{3(x - \xi_{i})}{r_{i}^{5}} - M_{i} \frac{3(x - \xi_{i})}{r_$$

W otrzymanym ogólnym wzorze (d) i dwóch analogicznych na  $E_v$ i  $E_z$  wprowadźmy warunek, że każdy dipol  $M_i$  jest zależny od pola elektrycznego, stworzonego w miejscu, gdzie się on znajduje, przez pole zewnętrzne F i przez resztę dipolów. Mianowicie, przyjmijmy, że jego moment jest proporcjonalny do panującego w danem miejscu pola, pochodzącego, od wszystkich pozostałych dipolów i pola zewnętrznego F. Taki właśnie wypadek zachodzi, gdy dipole (w ilości n) są to spolaryzowane jednorodne kulki w polu jednorodnem. Kładąc więc

$$M_{\downarrow} = k E \left( \xi_{i}, \eta_{i}, \zeta_{i} \right), \tag{e}$$

przyczem spółczynnik proporcjonalności  $k = \frac{\varepsilon - \mathbf{I}}{\varepsilon + 2} R^3 (R = \text{promień kulki}),$ otrzymamy z równań (d) układ 3*n* równań z 3*n* niewiadomemi, któremi są składowe pola w punktach ( $\boldsymbol{z}_i, \boldsymbol{\gamma}_i, \boldsymbol{\zeta}_i$ ).

W przyjętem co do F założeniu równania napiszą się ogólnie

$$E_{x} = k \Sigma' \left[ -E_{\xi} \frac{(y-\eta)^{2} + (z-\zeta)^{2} - 2(x-\zeta)^{2}}{r^{5}} + E_{\eta} \frac{(x-\xi)(y-\eta)}{r^{5}} + E_{\xi} \frac{(x-\xi)(y-\eta)}{r^{5}} + E_{\xi} \frac{(x-\xi)(y-\eta)}{r^{5}} + E_{\xi} \frac{(x-\xi)(z-\zeta)^{2}}{r^{5}} + F \right] + F$$

$$E_{x} = k \Sigma' \left[ E_{\xi} \frac{(x-\xi)(y-\eta)}{r^{5}} - E_{\eta} \frac{(x-\xi)^{2} + (z-\zeta)^{2} - 2(y-\eta)^{2}}{r^{5}} + E_{\xi} \frac{(y-\eta)(z-\zeta)}{r^{5}} \right]$$

$$E_{z} = k \Sigma' \left[ E_{\xi} \frac{(x-\xi)(z-\zeta)}{r^{5}} + E_{\eta} \frac{(y-\eta)(z-\zeta)}{r^{5}} - E_{\xi} \frac{(x-\xi)^{2} + (y-\eta)^{2} - 2(z-\zeta)^{2}}{r^{5}} \right] \right]$$

$$E_{z} = k \Sigma' \left[ E_{\xi} \frac{(x-\xi)^{2} + (y-\eta)^{2} - 2(z-\zeta)}{r^{5}} + E_{\eta} \frac{(y-\eta)(z-\zeta)}{r^{5}} - E_{\xi} \frac{(x-\xi)^{2} + (y-\eta)^{2} - 2(z-\zeta)^{2}}{r^{5}} \right]$$

W tych równaniach  $(E_x, E_y, E_z)$  oznacza pole w pewnym punkcie (x, y, z), zajętym przez kulkę-dipol; znak sumy  $\Sigma'$  rozciąga się na pozo-
stałe dipole  $(z_i, z_i)$  w ilości n 1. Wskaźniki przy  $z_i \eta_i \zeta$  są opuszczone. Biorąc za (x, y, z) kolejno n punktów, zajętych przez dipole, otrzymamy potrzebne równania. Z równań (8) odrazu widać, w jakim wypadku polaryzacja każdej kulki jest taka sama, jak gdyby była ona samotna w polu F. Mianowicie, muszą się zerować sumy  $\Sigma'$  przy równych zeru wszystkich  $E_{\eta}$  i  $E^z$  oraz  $E_x = E^z = F$ . Łatwo stwierdzić, że zachodzi to przy rozmieszczeniu kulek według siatki sześciennej.

Uwaga. Równania (8), jeżeli je rozważać, jako układ równań zwykłych algebraicznych, mogą rozciągać się tylko na skończoną liczbę n punktów. Jeżeli ośrodek jest nieskończony, ilość wyrazów w sumach  $\Sigma'$  równań (8) jest nieskończona, lecz szereg taki jest oczywiście zbieżny, więc równania zachowują swą ważność. Nie zachodzi jednak potrzeba rozważania nieskończonej ilości równań z nieskończoną ilością niewiadomych, gdyż w tego rodzaju wypadkach mamy dodatkowe dane. Naprz., w powyższym przypadku regularnego rozkładu wiemy, że wszystkie kulki są jednakowo spolaryzowane, i zamiast nieskończonej ilości otrzymamy tylko 3 równania.

Jako przykład, że mogą być wypadki, gdy pole F powoduje większą lub mniejszą polaryzację, niż dla samotnej kulki, można przytoczyć przykład dwóch kulek, których środki znajdują się w odległości s od siebie.

Wypadek 1-y: pole F jest równoległe do linji centrów; układ równań (8) sprowadza się do

$$E = k \cdot E \cdot \frac{2}{s^3} + F$$
, skąd  $E = \frac{F}{1 - 2 k/s^3}$ ,  $E > F$ 

Wypadek 2-gi: pole F jest prostopadłe do linji centrów s. Otrzymamy podobnie:

$$E = -kE \cdot \frac{I}{s^3} + F$$
, skąd  $E = \frac{F}{I + k/s^3}$ ,  $E \langle F \rangle$ 

W wypadku 1-ym polaryzacja kulek jest spotęgowana, w 2-im osłabiona.

Dla zbadania pola ukośnego do linji centrów należy je rozłożyć na składową || i | do linji centrów.

Uogólniając te rozważania, przyjdziemy do wniosku, że ośrodek wypełniony takiego rodzaju parami kulek z tównoległęmi linjami centrów, zachowuje się anizotropowo: w kierunku równoległym do linji centrów s. d.-e. jest większa, niż według równania C.-M., zaś w kierunku prostopadłym mniejsza. Podobnie będzie, jeżeli zamiast dwóch kulek rozpatrzylibyśmy ich kilka, lub całe nieskończone łańcuszki.

Jeżeli kulka znajduje się w kondensatorze, którego płyty mają pewną różnicę potencjałów, dla zdania sobie sprawy z charakteru pola. należy wyobrazić sobie "odbicia" tej kulki w płytach. Da nam to opisane przed chwilą układy kulek-dipolów. Tak, naprz., jedna kulka w płaskim kondensatorze wykazuje polaryzację większą, niż w nieskończonem jednorodnem polu, gdyż należy wziąć nieskończony łańcuch odbić.

Wreszcie, można podać przykłady, gdy pewne ugrupowanie kulek wykazuje we wszystkich kierunkach większą polaryzację, niż daje wzór C.-M. Takim przykładem jest 8 kulek ułożonych w sześcian (oktet). Obliczenia z równań (8), których nie przytaczam, dają

$$\frac{F}{E} = I - \frac{o_{,II6} k^2/s^6}{I + I_{,76} k/s^3}, \text{ skad } E > F.$$

Przykład ten jest szczegółowym przypadkiem skupienia niewielkiej ilości kulek. Ważnym czynnikiem jest skończony wymiar kulek. O ile rozkład kulek w polu jest regularny, jak stwierdziły doświadczenia Johna<sup>1</sup>), nawet przy tak dużem zbliżeniu kulek, jakie mamy dla  $\delta = 0,I$ , nie znać wpływu skończonych ich wymiarów. Jednak przy nierównomiernym rozkładzie cząstek, gdy niektóre z nich mogą zbliżyć się znacznie do siebie, rozważany wpływ może być znaczny.

Kulka spolaryzowana w polu jednorodnem stwarza dodatkowe pole, będące zewnątrz niej dokładnie polem dipola. Rozważmy dwie takie kulki i wyobraźmy sobie linje sił, pochodzące z polaryzacji, wywołanej wyłącznie zewnętrznem polem F, jednej z nich (pole  $P_1$ ). Całkowity przepływ linij sił pola  $P_1$  przez przestrzeń, zajętą przez drugą kulkę, jest większy, niż gdyby był obliczony dla pola jednorodnego panującego w centrum tej 2-ej kulki. To samo możemy powiedzieć o działaniu 2-ej kulki na 1-ą. Pod wpływem takich dodatkowych pól  $P_1$  powstaną dodatkowe polaryzacje kulek, które zwiększą lub zmniejszą (zależnie od orjentacji linji centrów) początkową polaryzację. Nazwijmy to krótko wtórną polaryzacją. Ta wtórna polaryzacja zkolei daje nowe pola  $P_2$ , działające podobnie do pól  $P_1$ . I t. d., proces należy przedłużyć do nieskończoności. Dla nas wystarcza stwierdzenie, że każdorazowa polaryzacja jest większa, niż gdyby polaryzował się nieskończenie mały element w centrum kuli według prawa M = k.E, które to prawo prowadziłoby do wzorów (8). Zatem, skończoność wymiarów kulek powiększa ich teoretyczną polaryzację.

Zbadajmy, jaki wpływ ma niejednakowa wielkość cząstek zawiesiny. Weźmy przykład, gdy są obecne dwa rodzaje kulek: duże i małe. Każdy rodzaj jest rozmieszczony regularnie, tak że gdyby był obecny tylko on,

<sup>1)</sup> W. John. Annalen d. Phys. 55, 299, 1918.

zachodziłby wzór C.-M. Rozmieśćmy najpierw w sposób regularny kulki drobne, gęstość objętościowa =  $\delta_I$ . Otrzymamy ośrodek o s. d.-e.  $\epsilon' = \mathbf{I} + \frac{3 \sigma_I}{\mathbf{I} - \delta_I}$ ,  $(\epsilon_0 = \mathbf{I})$ . Usuńmy teraz ten ośrodek z miejsc przeznaczonych dla kulek dużych (również regularnie rozłożonych) i umieśćmy te ostatnie, gęstość niech =  $\delta_2$ . Ponieważ stworzona poprzednio siatka drobnych kulek obecnie służy za ośrodek dla dużych, s. d.-e. będzie

$$\varepsilon_{I} = \varepsilon' \left( I + \frac{3 \, \delta_{2}}{I - \delta_{2}} \right) = \left( I + \frac{3 \, \delta_{1}}{I - \delta_{1}} \right) \left( I + \frac{3 \, \delta_{2}}{I - \delta_{2}} \right) = I + \frac{3 \left( \delta_{1} + \delta_{2} + \delta_{1} \, \delta_{2} \right)}{\left( I - \delta_{1} \right) \left( I - \delta_{2} \right)}$$

Obliczmy teraz s. d.-e. nie uwzględniając struktury. Gęstość całkowita oblicza się:  $A = \delta_2 + (I - \delta_2) \delta_1 = \delta_1 + \delta_2 - \delta_1 \delta_2$ .

Gdyby do gęstości a zastosować wzór C.-M., otrzymalibyśmy

$$\varepsilon_{y} = \mathbf{I} + \frac{3 \Delta}{\mathbf{I} - \mathbf{I}} = \mathbf{I} + \frac{3 (\delta_{1} + \delta_{2} - \delta_{1} \delta_{2})}{\mathbf{I} - \delta_{1} - \delta_{2} + \delta_{1} \delta_{2}} = \mathbf{I} + \frac{3 (\delta_{1} + \delta_{2} - \delta_{1} \delta_{2})}{(\mathbf{I} - \delta_{1}) (\mathbf{I} - \delta_{2})} :$$

widzimy, że  $\epsilon_x > \epsilon_y$ . Czyli, zastosowanie zwykłe wzoru C.-M. dałoby wynik zbyt mały. Różnica wprawdzie jest drugiego rzędu małości wobec  $\delta_1$  i  $\delta_2$  ( $\infty 6 \ \delta_1 \ \delta_2$ ), lecz i ona może przeszkodzić w ocenie wtórnych efektów. (Dodajmy do tego tendencję drobnych cząstek skupienia się wokoło dużych, co zauważyłem dla swojej zawiesiny).

Reasumując powyższe teoretyczne wywody, można stwierdzić: Geometryczne ugrupowanie cząstek może zarówno zwiększyć, jak i zmniejszyć wartość stałej dielektrycznej w porównaniu ze wzorem C.-M. Powiększenie następuje z reguły przy skupianiu się cząstek w grupy, a także, gdy wielkości ich są różne. Zmniejszenie s. d.-e. w niektórych emulsjach wody w oleju można (nie mając dowodów przeciw) wytłumaczyć kształtem i pionowem położeniem kondensatora, co mogło wywołać pewien rozkład kropelek. Powiększenie st. d.-e. dla zawiesin metalu w wazelinie, mierzonych przez A. Piekarę i przezemnie, objaśnia się niewątpliwie przyczynami geometrycznemi. Stwierdziłem, że kulki metalowe podczas ogi zewania zawiesiny w kondensatorze w celu usunięcia powietrza w próżni skupiają się w grupy w rozmiękczonym, miejscami półciekłym ośrodku. (Usunięcie powietrza jest niezbędne; tylko jakieś urządzenie, pozwalające napelniać kondensator w próżni bez ogrzewania, pozwoliłoby zbliżyć się do wymagań taorji). Gdy metalem jest Hg, łączenie się zbytnio zbliżonych do siebie kulek zapobiega, lecz tylko częściowo, temu szkodliwemu zjawisku. W zawiesinach ze stopu Wood'a efekt ten jest wybitny.

Póki czynniki geometryczne, ograniczające prawo C.-M., nie są pokonane, nie można z pomiarów stałej dielektrycznej zawiesin znaleźć odpowiedzi na tak ciekawe kwestje, jak wpływ stopnia rozproszenia, rola warstwy granicznej dwóch ośrodków i t. d.

Panu Profesorowi Dr. M. Jeżewskiemu wyrażam na tem miejscu podziękowanie za użyczenie do mojej pracy Jego świetnej aparatury do pomiarów stałej dielektrycznej.

Zakład Fizyki Akademji Górniczej w Krakowie.

Rekopis otrzymany dn. 26 października 1931.

Cezary Pawłowski.

# Badania nad własnościami promieniowań H.

Recherches sur les propriétés des rayonnements H.

Sommaire.

Dans ce travail l'auteur a présenté les résultats de ses recherches effectuées dans les derniers ans en partie à l'Institut du Radium à Paris, en partie à l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Varsovie; la plupart de ces résultats ont été déjà publiés dans les divers journaux français.

La première partie de ce travail comprend l'étude de rayons Hnaturels, extraits de la paraffine, de la cellophane, du collodion et de l'hydrogène gazeux, par les rayons  $\alpha$  du polonium. L'auteur a entrepris des recherches sur les rayons H naturels pour étudier l'influence des conditions expérimentales sur le nombre particules observées. La difficulté principale de ces recherches consiste dans la réalisation de bonnes conditions théoriques. On a soumis à l'examen l'influence des facteurs suivants sur le nombre des particules H observées: 1) canalisation des rayons  $\alpha$ ; 2) réduction du parcours des rayons  $\alpha$ ; 3) épaisseur de la couche de substance émettant les rayons H; 4) quantité d'hydrogène dans la substance utilisée pour la production des rayons H. Les recherches ont été faites à l'aide de différentes méthodes: la méthode de scintillations, la méthode de condensation de W il s o n et la méthode du compteur à pointe. Les principaux résultats fournis par ces recherches peuvent se résumer de la manière suivante:

i) La loi d'un parcours maximum des rayons H naturels:  $\mathbb{R}_{H}^{(max)} = 4, \mathbf{r}, \mathbb{R}_{z}$  se vérifie dans tous les cas examinés. Il en résulte donc que des rayons H naturels prennent naissance dans les substances hydrogénées grâce à la collision élastique d'une particule  $\alpha$  et d'un noyau d'hydrogène.

2) D'après les expériences effectuées sur les rayons H émis par une couche de paraffine de l'épaisseur de 1 cm d'air sous l'action des rayons a' d'un parcours de 3,5 cm, l'auteur a obtenu que le nombre relatif  $\frac{N_{H}}{n_{\alpha}}$ 

des particules H, dont les parcours sont supérieurs à 6 cm, dépasse 8 fois le nombre théorique.

En général, les nombres expérimentaux des particules H dépendent de la méthode d'observation, de la manière dont sont produits les rayons H, ainsi que de l'épaisseur de la couche émettant des rayons H.

3) Quand la vitesse des rayons  $\alpha$  générateurs décroît, le nombre des rayons H diminue au lieu d'augmenter comme l'exige la théorie.

4) Le nombre des particules H émises par une substance dépend de sa teneur en hydrogène. La présence des autres atomes dans les molécules de cette substance ne modifie pas la production des rayons H; chaque atome d'hydrogène se comporte comme unité indépendante des atomes voisins.

La seconde partie contient des résultats I) de l'étude de la désintégration de l'aluminium, effectuée par la méthode directe et 2) des recherches sur la désintégration de quelques éléments faites par la méthode rétrograde. Dans ces deux cas on a employé la méthode de scintillations pour la numération des particules H.

Les résultats obtenus pour l'aluminium à l'aide de la méthode directe sont suivants: I. Les rayons  $\alpha$  du polonium sont capables de produire la désintégration de l'aluminium, ainsi que l'a montré S c h m i d t; les rayons  $H_{Al}$  peuvent être produits non seulement par les rayons d'un parcours 3,9 cm, mais aussi par ceux d'un parcours 2,4 cm.

2. Le parcours maximum des rayons  $H_{Al}$  excités par les rayons  $\alpha$  de polonium ne dépasse pas 48 cm. Pour les rayons  $\alpha$  d'un parcours de 2,4 cm on a obtenu le parcours maximum des rayons H atteignant 25,4 cm. (Voir les résultats d'un travail ultérieur de Pose).

Les recherches sur quelques substances effectuées par la méthode rétrograde ont été entreprises en vue de contrôler l'existence de nombreuses particules H de désintégrations de faibles parcours, signalée plusieurs fois par certains auteurs (K i r s c h, P e t t e r s s o n et S c h m i d t). Les expériences ont été faites avec un appareil qui permet d'observer dans le vide les rayons H de désintégration émis par une substance dans une direction faisant 130° avec les rayons  $\alpha$  incidents. On a constaté la présence des particules de désintégration pour les éléments: C, Mg, Al, Si et S. Les autres éléments examinés: Fe, Zn, Ag et Pbse sont montrés réfractaires à la désintégration. Les résultats obtenus maintiennent les résultats de Vienne relatifs à l'existance des rayons de désintégration de faibles parcours et la possibilité de désagréger sous l'influence de rayons  $\alpha$  les éléments dont le poids atomique est le multiple de quatre. Pourtant, le nombre de particules observées à Vienne est généralement 10 fois plus élevé par rapport à l'effet observé par l'auteur. Au cours de ces expériences principales l'auteur a aperçu quelques phénomènes, produites dans les couches minces de diverses substances par l'action des rayons  $\alpha$ . Les essais de pellicules minces de collodion, de cellophane, de paraffine et des lames mica ont révélé une forte altération de leurs regions attaquées par les particules  $\alpha$ . L'action des particules  $\alpha$  sur la cellophane, le collodion et le mica s'est manifestée par une tache de couleur jaune foncée reproduisant la forme de la source radioactive.

La coloration de la pellicule du collodion et de cellophane est dûe probablement au passage de l'eau, qui se trouve toujours dans ces substances, de l'état de dispersion moléculaire à l'état colloïdal sous l'influence de l'action d'ionisation des rayons  $\alpha$ . On peut constater la formation de boules de gaz dans les endroits de la pellicule attaqués par les rayons  $\alpha$ , par leur examen au microscope. La formation de gaz dans le collodion s'explique par la décomposition graduelle de l'eau accumulée dans les gouttelettes disséminées dans ce milieu solide.

Une lame de mica s'est creusée dans la région radiée par les rayons  $\alpha$ . Un radiogramme de L a u e de la région alterée démontre un fort astérisme provenant de la déformation du réseau cristallin du mica. On peut donc admettre que la coloration du mica est produite par les ions delivrés des liaisons de réseau.

La paraffine, impressionnée par des rayons  $\alpha$ , subit une transformation considérable, qui s'accompagne d'une formation des cristaux d'une structure modifiée.

Manuscrit reçu le 18 septembre 1931.

#### Wstęp.

W pracy niniejszej podaję w ogólnych zarysach dane z szeregu badań, wykonanych przezemnie w ostatnich latach. Badania te dotyczyły głównie sztucznego rozkładu jądra atomowego i warunków powstawania naturalnych promieni H. W czasie prowadzenia tych badań udało się stwierdzić szereg nowych zjawisk, związanych ze zmianami wewnętrznej budowy ciał, wywołanemi przez działanie promieni  $\alpha$ . Wyniki otrzymane zostały już częściowo ogłoszone w różnych czasopismach francuskich.

### I. Naturalne promienie $H^{1}$

Naturalnemi promieniami wodorowemi nazywamy protony, wyrzucane pod działaniem promieni  $\alpha$  z czystego wodoru lub z ośrodka złożo-

<sup>1)</sup> C. Pawłowski. Sur les propriétés des rayons H naturels. Ann. de Phys. 16, 151, 1931.

nego z cząsteczek, zawierających atomy wodoru. Cząstka  $\alpha$  przy zderzeniu z protonami oddaje im mniejszą lub większą część swojej energji. D a r w i n, zakładając, że do tego zderzenia stosują się zasady zachowania pędu i energji, wyprowadził wzór na prędkość cząstki H;

$$v_H = 2 v_{\chi} \cdot \frac{m_{\chi}}{m_H + m_{\chi}} \cos \theta_H. \tag{1}$$

W tym wzorze ma i  $m_H$  oznaczają masy cząstki  $\alpha$  i atomu wodoru,  $v_\alpha$  prędkość cząstki  $\alpha$  przed zderzeniem, a  $\theta_H$  kąt odchylenia toru cząstki H w stosunku do początkowego kierunku cząstki  $\alpha$ . Ze wzoru powyższego można wnioskować, że prędkość protonów zależy od wielkości kąta emisji  $\theta_H$  i osiąga największą wartość

$$v_H^{(max)} = I, 6 v_a$$
 przy kącie  $\theta_H = o^0$ , (2)  
najmniejszą wartość

$$v_H^{(mnl)} = o$$
 przy kącie  $\theta_H = 90^{\theta}$ . (3)

Wynika stąd, że żaden proton nie może być wyrzucony przez cząstkę  $\alpha$  pod kątem  $\theta_H$  większym od kąta 90°, czyli że nie można obserwować naturalnych promieni H w kierunkach wstecznych. Na zasadzie prawa Geigera  $R = a.v^3$  ze wzoru (I) wynika wzór na zasięg promieni H:

$$R_H = R_H^{(max.)} \cdot \cos^3 \theta_H, \tag{4}$$

gdzie

$$R^{(max.)} = 4.1 R_a.$$
 (5)

Ostatnie równanie, wyprowadzone przez Darwina, wyraża prawo największego zasięgu naturalnych promieni H.

Wzór (4), jak również i wzór (5) pozwalają łatwo sprawdzić stosowalność teorji zderzenia sprężystego do cząstek  $\alpha$  i H, ponieważ pomiar zasięgów tych cząstek nie napotyka na trudności doświadczalne. Pozatem ze wzoru (5) wynika, że energja protonu przy najbardziej efektywnem uderzeniu cząstki  $\alpha$  nie przewyższa 64 % energji początkowej tej cząstki, czyli że

$$E_H^{(max.)} = 0.64 E_a.$$

Bardzo ważnem z punktu widzenia teorji jest wyznaczenie drogą doświadczalną wydajności promieniowania wodorowego czyli stosunku  $N_{n_{\lambda}}^{\prime\prime}$ , a więc stosunku liczby protonów wysyłanych przez ciało zawierające wodór do całkowitej liczby cząstek  $\alpha$  padających na powierzchnię tego ciała. Według statystycznych rozważań Darwina

$$\frac{N_H}{n_a} = \pi Q \beta^2 \tan g^2 \theta_H, \tag{6}$$

przyczem Q jest liczbą atomów wodoru w I cm<sup>3</sup>, a  $\beta = \frac{e}{v_a^2} \left( \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_H} \right)$ . Wartości doświadczalne stosunku  $\frac{N_H}{n_a}$  dają możność obliczyć wymiary protonu; podług obliczeń Rutherforda średnica protonu jest rzędu 10<sup>-13</sup> cm.

Wartości liczbowe stosunku  $\frac{N_H}{n_n}$  otrzymane przez różnych badaczy naturalnych promieni H są b<sup>a</sup>rdzo rozbieżne. Nieporównywalność tych liczb wynikała z niejednakowych warunków, w jakich doświadczenia były wykonane. Przy pomiarach wydajności naturalnego promieniowania wchodzi w grę tyle różnych czynników doświadczalnych, że trudno jest przeprowadzić je w warunkach, odpowiadających teorji.

Jako główne zadanie mojej pracy nad naturalnemi promieniami H obrałem więc zbadanie wpływu różnych warunków doświadczalnych na wydajność promieniowania H. W tym celu zbadałem wpływ: I. rodzaju stosowanej do doświadczeń wiązki promieni  $\alpha$ , 2. energji początkowej cząstek  $\alpha$ , 3. grubości warstwy promieniującej cząstki H, i 4. zawartości wodoru w ciałach używanych jako źródła promieniowania H.

Badania były początkowo wykonane nad czystym wodorem; warstwa wodoru o grubości I cm była poddana działaniu promieni a preparatu polonowego o natężeniu odpowiadającemu prądowi jonizacyjnemu 1340 j. e.-s. Wodór był wprowadzony przez kran do małego szczelnie zamykającego się pudełka o dość grubych ścianach. Protony wyrzucane z warstewki wodoru wychodziły nazewnątrz pudełka przez cienkie okienko mikowe. Ten mały przyrząd wypełniony wodorem, zawierający źródło promieni a i wyrzucający nazewnątrz protony, będziemy nazywali wodorowym radiatorem promieniowania H. Małe wymiary radiatora pozwalały umieszczać go bądź w komorze Wilsonowskiej, bądź w przyrządzie służącym do obserwacji scyntylacyj. Na zasadzie liczby scyntylacyj, obserwowanych dla różnych grubości ekranów absorbcyjnych, wstawianych pomiędzy okienkiem mikowem radiatora a ekranem z siarczku cynku, otrzymałem krzywą absorbcji promieni H, z której można było wyprowadzić następujące wnioski: I. promienie H, wyrzucane z radiatora wodorowego, posiadały zasięgi o różnych długościach; 2. promienie o dłuższych zasięgach występują znacznie rzadziej niż promienie krótkie; 3. dla zasięgów promieni H istnieje pewna granica górna, poza którą żadna cząstka H nie może być obserwowana. Wyznaczając długość największego zasięgu promieni H z obliczeń równoważników powietrznych grubości ekranów absorbcyjnych, otrzymałem dla tej długości wartość, która odpowiadała wartości teoretycznej wynikającej ze wzoru Darwina (5).

Dla otrzymania wartości względnej liczby  $\frac{N_H}{n_{\alpha}}$  cząstek H, musimy wiedzieć, jaka część całkowitej liczby promieni  $\alpha$ , wysyłanych przez źródło polonu, przechodzi przez warstwę wodorową, wyrzucającą protony. Licząc scyntylacje  $n_{\alpha}^{(s)}$  dawane przez słabe źródło, którego natężenie promieniowania  $I_t = 0,009$  j. e.-s., obliczyłem ilość cząstek  $\alpha$ , wysyłanych w tym samym kącie bryłowym, przez silne źródło o natężeniu  $I_F = 1340$  j. e.-s. na podstawie wzoru następującego:

$$n_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}^{(s)} I_{f}}{I_{F}}$$

Jeśli uwzględnimy, że wszystkie promienie wodorowe, wychodzące z radiatora, padały na ekran ZnS, możemy na podstawie obserwowanych liczb scyntylacyj wyznaczyć wartości stosunku  $\frac{N_H}{n_a}$ . Według wykonanych obliczeń warstewka wodoru o grubości 1,2 cm, poddana działaniu promieni a o zasięgu 3,5 cm wyrzuca 4,4 protony na 10<sup>5</sup> cząstek a.

Metoda scyntylacyjna daje nam możność obserwowania cząstek H tylko przez ślad, który one pozostawiają na ekranie ZnS w postaci silnego błysku. Przez obserwacje scyntylacyj możemy wysnuwać tylko pośrednie wnioski o kierunku i o długości promieni H. Pod tym względem znacznie większe zalety posiada metoda Wilsonowska. Badając promieniowanie H, wysyłane przez radiator wodorowy, otrzymałem fotografje, które uwidoczniły po raz pierwszy najdłuższe tory cząstek H.

Metoda Wilsonowska była już parokrotnie stosowana do obserwacji promieni H przed rozpoczęciem moich badań. Pierwsze próby w tym kierunku były przedsięwzięte przez Mac Lennana i Mercera,<sup>1</sup>) jednak zakończyły się wynikiem ujemnym, którego przyczynę ci autorowie upatrywali w zbyt małej zdolności jonizacyjnej cząstek H. Praca Bose'g o<sup>2</sup>), ogłoszona w krótkim czasie po otrzymaniu tego wyniku, obaliła przypuszczenia Mac Lennana i Mercera. Bose zaobserwował tworzenie się promieni H w komorze jonizacyjnej, wypełnionej wodorem nasyconym parą wodną. Promienie H obserwowane przez niego powstawały przeważnie na końcach zasięgów cząstek  $\alpha$ , przeważnie były bardzo krótkie i osiągały zaledwie długość kilku centymetrów. Doświadczenia, wykonane sposobem Bose'g o posiadają pierwszorzędne znaczenie, jeśli chodzi o zbadanie mechanizmu powstawania promieni H.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Mac Lennan i Mercer. Phil. Mag. 30, 676, 1915.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bose, Phys. ZS. 17, 388, 1916; ZS. f. Phys. 12, 207, 1923.

Tym samym sposobem były wykonane doświadczenia Augera i F. Perrina,<sup>1</sup>) mające na celu sprawdzenie stosowalności teorji Darwina do zderzenia cząstki α z protonem.

Używając metody Wilsonowskiej do badań nad promieniami H, dążyłem do otrzymania możliwie silnej wiązki promieni H, aby móc w sposób prosty a przekonywający zbadać własności tego wtórnego promieniowania. Jednak zastosowanie radiatora wodorowego nawet przy użyciu bardzo silnych źródeł polonu nie dało pożądanego wyniku, albowiem przy każdem rozprężeniu w komorze Wilsonowskiej występowało tylko kilka promieni wodorowych. Trudno więc było w tym przypadku zastosować metodę Wilsonowską do wyznaczenia wydajności promieniowania wodorowego, jak również do otrzymania rzeczywistego obrazu przestrzennego rozkładu promieni H.

Znacznie lepsze wyniki otrzymałem, posługując się cienką warstewką parafiny. Ponieważ grubość błonek parafinowych wynosiła zaledwie kilka mikronów, można było radiatorowi parafinowemu nadać postać dogodną dla doświadczeń, a samą warstewkę parafiny umieścić tuż przy źródle promieni  $\alpha$  i w ten sposób wykorzystać całkowicie promieniowanie preparatu polonowego. Radiator parafinowy składał się z rurki szklanej, której jeden koniec był zamknięty cienką blaszką mikową z otworem o średnicy 3 mm. Otwór ten był przykryty błonką parafinową i cienkim listkiem mikowym. Wewnątrz rurki szklanej umieszczano źródło promieniowania  $\alpha$  o natężeniu 2400 j. e.-s. Warstewka parafiny była bardzo cienka i pod względem pochłaniania była równoważną 1,2 cm powietrza. Przy takiej grubości parafiny można było otrzymać w komorze Wilsonowskiej obok promieni H również i promienie  $\alpha$ .

Uwidocznienie torów cząstek H w komorze rozprężeń jest bez porównania trudniejsze, niż otrzymanie torów cząstek  $\alpha$ ; a tem bardziej trudnem jest otrzymanie naraz dwóch wiązek promieni  $\alpha$  i H, ze względu na różną zdolność jonizacyjną tych dwóch rodzajów cząstek. Według pomiarów Greinachera<sup>2</sup>) i Renelta<sup>3</sup> zdolność jonizacyjna promieni H jest prawie czterokrotnie mniejsza od tejże zdolności promieni  $\alpha$ . Przy jednoczesnem występowaniu w kamerze obydwu promieniowań para nasycona skrapla się w obszarach przez które przechodzą promienie  $\alpha$ ; dla cząstek H pozostanie bardzo mała część tej pary. Dla skroplenia pary również i na torach cząstek H należałoby użyć silniejszych rozprężeń. Jednak stosowanie silnych ekspansyj nie jest wskazane ze względu na tworzenie

<sup>1)</sup> P. Auger i F. Perrin, C. R. 175. 340, 1922; 180. 1742, 1925; 183, 277, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Greinacher, ZS. f. Phys., 44, 319, 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Renelt, ZS. f. Phys., 46, 871, 1928.

się gwałtownych wirów powietrznych, które rozrywają na części dłuższe tory cząstek H.

Podczas pierwszych prób zastosowania metody Wilsonowskiej do badań nad promieniami H nasycałem komorę jonizacyjną parą wodną. Ale już po pierwszych kilku doświadczeniach przekonałem się, iż w tych warunkach nie osiagnę należytego wyniku. Przy rozprężeniach 1,3, a nawet 1,4, które stosują się zwykle dla otrzymania torów cząstek a, występowały zaledwie nikłe ślady promieni H. Wprowadzenie do komory pewnej ilości alkoholu znacznie polepszyło warunki doświadczalne. Rozprężenia, przy których już bardzo wyraźnie zaznaczały się promienie H, rozpoczynały się od 1,25. Przy tak słabych rozprężeniach działanie wirów było znacznie osłabione, a przez wprowadzenie gliceryny do uszczelnień tłokowych uniknąłem całkowicie tworzenia się ich. Zastosowanie alkoholu do nasycenia obszaru rozprężeń miało jeszcze tę zaletę, że tory wytwarzane w atmosferze pary tej cieczy miały budowę o wiele subtelniejsza niż w przypadku pary wodnej i dawały na kliszach fotograficznych bardzo ostre obrazy promieni H. Subtelność budowy torów cząstek H w parze alkoholu da się łatwo wytłumaczyć, gdy weźmiemy pod uwagę, że tory te są utworzone z szeregu kropel; a wiadomo<sup>1</sup>) przecież, że przy rozprężeniach, wykonanych w jednakowych warunkach, krople, powstające w parze alkoholu, mają wymiary o wiele mniejsze od kropel wodnych.

Wytwarzanie promieni H w komorze Wilsonowskiej przez cząstki wyrzucane z parafiny było zaobserwowane już dawniej przez M e i t n er ć w n ę i F r e i t a g a, <sup>2</sup>) jak również przez H o l o u b e k a.<sup>3</sup>) Jednak autorowie ci nie mieli na celu dokładnego zbadania własności naturalnych promieni H. W doświadczeniach M e i t n e r ó w n y i F r e i t a g a, w których chodziło głównie o wyznaczenie metodą Wilsonowską zasięgów promieni  $\alpha$  wysyłanych przez ThC' + ThC'', występowało zaledwie kilka nikłych śladów promieni H. Fotografje Wilsonowskie, otrzymane przez H o l o u b e k a, nie dawały wiązek promieni H, lecz tylko kilka krótkich torów cząstek H. H o l o u b e k posługiwał się naturalnemi promieniami H do wypróbowania komory Wilsonowskiej, zbudowanej przez niego do badań nad promieniowaniem dezyntegracyjnem pierwiastków.

Warunki, w jakich stosowałem metodę Wilsona do badań naturalnych promieni H, przyczyniły się do znacznie lepszych wyników. Przy każdem rozprężeniu otrzymywano znaczną liczbę promieni wodo-

<sup>1)</sup> Pawłowski, Spraw. i Pr. Pol. Tow. Fiz., zesz. VI, 45, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Meitner i Freitag, ZS. f. Phys., 37, 481, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Holoubek, ZS. f. Phys. 42, 705, 1927.

rowych: od 15 do 30. Na niektórych fotografjach były widoczne promienie H o najdłuższym zasięgu. Badania Wilsonowskie były przeprowadzone dla różnych grubości warstw parafinowych, oraz przy zachowaniu tej samej grubości parafiny, dla różnych prędkości cząstek  $\alpha$ . Przy stosowaniu cienkich warstw parafiny otrzymywałem w komorze jonizacyjnej obok wiązki promieni H intensywne promieniowanie  $\alpha$ ; przy grubościach warstwy całkowicie pochłaniających promienie  $\alpha$  w komorze występowała tylko wiązka promieni H. Obrazy promieniowania, otrzymane na fotografjach w tych dwóch przypadkach, są bardzo różne. Znaczna liczba cząstek H, występujących podczas każdego rozprężenia pozwalała sądzić o przestrzennym rozkładzie promieniowania H.



Korzystając z fotografij otrzymanych w tych samych warunkach dla warstewki parafinowej o grubości równoważnej 1,2 cm powietrza, dokonałem obliczeń cząstek, przypadających na poszczególne przedziały  $(R_H, R_H + I)$ , w których leżały końce zasięgów tych cząstek. W tym celu na każdej kliszy był zakreślony szereg krzywych współśrodkowych około punktu emisji promieni H w odstępach równych długości równoważnej I cm powietrza. W ten sposób na każdej kliszy otrzymałem 15 przedziałów w postaci pasów kolistych. Dla każdego takiego pasa liczono tylko te promienie, które w nim kończyły swój bieg. Przez zestawienie wyników obliczeń, wykonanych dla każdej kliszy, wyznaczyłem przeciętną liczbę  $n_H^{(t)}$  cząstek H przypadających na każdy poszczególny przedział zasięgów  $(R_H, R_H + I)$  w czasie t. Czas trwania rozprężenia t według pomiarów, wykonanych zapomocą bardzo słabego źródła o wiadomej aktywności, wynosił  $\frac{1}{85}$  sek. Względna liczba  $\frac{n_H}{n_{\chi}}$  cząstek H, odpowiadająca przedziałowi zasięgów ( $R_H$ ,  $R_H + I$ ) była obliczona na podstawie wzoru

$$\frac{n_H}{n_{\chi}} = \frac{n_{\alpha}^{(t)}}{n_{\alpha}' \cdot t \cdot I_F},$$

gdzie  $n'_{\alpha}$  jest liczbą cząstek  $\alpha$  wysyłanych w przeciągu I sek. przez źródło polonu o aktywności, równoważnej prądowi nasycenia I j. e.-s. Otrzymany metodą Wilsonowską rozkład liczby cząstek H w zależności od ich zasięgu jest podany na rys. I przez krzywą A. Przy wykreślaniu tej krzywej wzięto oczywiście pod uwagę absorbcje promieni H w warstewkach parafiny i miki. Otrzymana krzywa nie daje zupełnej pewności co do liczb cząstek odpowiadających określonym wartościom zasięgów  $R_H$ ; co się tyczy zaś całkowitej liczby cząstek H obserwowanych, to one nie nasuwają żadnych wątpliwości.

Dla sprawdzenia tych wyników wykonałem pomiary scyntylacyjne dla tego samego radiatora wodorowego, używając przyrządu I. Curie i N. Yamady<sup>1</sup>), w którym pochłaniania promieni H można było dokonać przez stopniowe zwiększanie ciśnienia  $CO_2$ . Z tych pomiarów otrzymałem scyntylacyjną krzywą B pochłaniania promieni H (rys. I).

Porównując krzywe A i B, wynikające z pomiarów wykonanych różnemi metodami, możemy zauważyć, że metoda scyntylacyjna dała większą liczbę cząstek o długich zasięgach, niż metoda Wilsonowska; przeciwnie, dla cząstek H o małych zasięgach otrzymano większe liczby metodą Wilsonowską. Rozbieżność w wynikach pomiarów, wykonanych dwiema różnemi metodami, należy prawdopodobnie przypisać niedokładności, z jaką można było wymierzyć zasięgi promieni H na podstawie otrzymanych fotografij Wilsonowskich.

Wyznaczenie liczby cząstek H napotyka na wielkie trudności doświadczalne ze względu na małą wydajność  $\frac{N_H}{n}$  promieniowania wodo-

rowego. Pomiar liczby cząstek jest tem łatwiejszy i pewniejszy, im intensywniejsze mamy promieniowanie, a więc im więcej cząstek H możemy obserwować w określonym czasie, np. I minuty. Ze wzoru (6) wynika, że liczba protonów wyrzucanych przez warstwę wodoru będzie tem większa, im więcej cząstek a trafia do niej. Z tego względu, gdy ma się do dyspozycji źródła promieni a o średniej aktywności, należy z konieczności dążyć, jak to uczyniłem w poprzednich badaniach, do całkowitego wykorzystania promieniowania a. Ale w tym przypadku stosuje się do pomia-

<sup>1)</sup> I. Curie i N. Yamada, Jour. de Phys. 6, 370, 1925.

rów rozbieżne wiązki promieni a; a więc cząstki a przy użyciu tego rodzaju wiązki przechodzą przez warstwę naświetlaną w najrozmaitszych kierunkach, mając różne drogi do przebycia. W tych warunkach nic określonego nie możemy powiedzieć ani o zasięgu promieni a ani o ich kierunku, o dwóch czynnikach wywierających znaczny wpływ na wydajność promieniowania H.

Wyprowadzenie wzoru na wydajność promieniowania wodorowego  $\frac{N_H}{n_a}$  przy zastosowaniu rozbieżnej wiązki jest bardzo skomplikowane i prawie niemożliwe. Teorja, natomiast, daje prosty i łatwy do zastosowania wzór, gdy zakładamy, iż wiązka promieni  $\alpha$  jest równoległą. Wówczas otrzymujemy:

$$\frac{N_H}{n_u} = I_* \mathcal{A}_{0,IO^{-0}} \left(\frac{R_{HaC}}{R_u}\right)^{1/2} \left(\sqrt{\frac{R_B^{max}}{R_H}} - I\right)$$
(7)

gdzie  $R_{RaC'}$  oznacza zasięg promieni *a* wysyłanych przez rad C'. Wydzielenie wąskiej wiązki promieni równoległych znacznie zmniejsza skuteczne działanie źródła promieniowania *a*. Z tego powodu przy stosowaniu wiązek równoległych promieni *a* koniecznem jest użycie bardzo silnych preparatów promieniotwórczych.

Dla porównania wartości stosunku  $\frac{N_H}{n_a}$ , obliczonej na podstawie wyżej podanego wzoru, z wydajnością promieniowania wodorowego, wynikającą z pomiarów doświadczalnych, wykonałem szereg obserwacyj w warunkach, zbliżonych do założeń, w jakich został wyprowadzony przez Rutheiforda<sup>1</sup>) wzór (7). Rutherford zakładał, że promienie a wzbudzające promieniowanie H, przechodzą przez warstwę wodoru o grubości I cm. W doświadczeniach moich stosowałem błony parafinowe o grubości 15  $\mu$ , która jest równoważna 1,2 cm powietrza; łatwo się przekonać, iż promienie a, przechodząc przez warstwę parafiny o wskazanej grubości powinny spotkać taką samą ilość atomów wodorowych, jak przy przejściu przez warstwę czystego wodoru o grubości I cm.

Warstewka parafiny była poddana działaniu wiązki równoległych promieni *a*. Radiator parafinowy w tym przypadku składał się ze szklanej rurki, zamkniętej z jednej strony dotartym korkiem szklanym, a posiadającej na drugim końcu płaski szlif mosiężny, przykrywany przytartym krążkiem również mosiężnym z otworkiem o średnicy z mm lub 4 mm. Krążek ten miał od strony zwróconej do szlifu kilku-milimetrowe zagłębienie, do którego wkładano przesłonę mikową z małym otworkiem zamykanym błonką parafinową. Zewnętrzna strona krążka była zaklejona

Rutherford, Phil. Mag. 37, 537, 1919.

listkiem mikowym. W odległości 4,5 cm było umieszczone silne źródło polonu na pręcie mosiężnym, który można było obracać z zewnątrz zapomocą szlifu. Wnętrze rurki było połączone z pompą olejną lub z bombą z  $CO_2$  i z manometrem rtęciowym. Przesłona mikowa wycinała z wiązki promieni a, wysyłanych przez źródło polonu, wiązkę promieni równoległych, która, przechodząc przez warstwę parafiny, wytwarzała w niej rozbieżną wiązkę promieni wodorowych, ograniczoną przez kąt bryłowy  $2\pi$ .

Pomiary nad liczbami cząstek wodorowych, wysyłanych przez radiator parafinowy z równoległemi promieniami *a*, były wykonane metodą scyntylacyjną i metodą licznika elektrycznego. Nie będę tu podawał wszystkich szczegółów wykonanych doświadczeń, których opis można znaleźć w wyżej wspomnianej pracy, zaznaczę tylko, że przy używaniu licznika Geigera wzmacniałem prąd jonizacyjny czterostopniowym amplifikatorem lampkowym o niskiej częstości, który był połączony z głośnikiem i galwanometrem strunowym. Odchylenia struny galwanometru były zapisywane zapomocą układu optycznego.

Wyniki otrzymane metodą scyntylacyjną i metodą licznika elektrycznego są przedstawione na rys. I przez krzywe C i D. Krzywe te nie nakładają się na siebie; otrzymanie dobrej zgodności jest rzeczą niemożliwą ze względu na różne trudności doświadczalne, które napotykamy przy stosowaniu każdej z tych metod.

Posługując się wzorem (7), obliczyłem dla różnych wartości zasięgów:

## $R_H = 5, 6, \dots, 16 \text{ cm}$

względne liczby cząstek H, wyrzucanych przez warstwę parafiny pod działaniem promieni r o zasięgu  $R_{\alpha} = 3,5$  cm. Przez kolejne odejmowanie wartości liczb otrzymanych dla różnych przedziałów zasięgów ( $R_H$ ,  $R_H^{max}$ ) wyznaczyłem liczbę cząstek H przypadającą na przedziały zasięgów ( $R_H$ ,  $R_H + I$ ). Na podstawie tych liczb wykreśliłem krzywą E rozkładu względnej liczby cząstek H na poszczególne przedziały zasięgów (rys. I). Krzywa ta posiada ten sam przebieg co i krzywe doświadczalne A, B, C i D; jednak liczby cząstek  $\frac{n_H}{n_e}$  teoretycznie obliczone

są znacznie mniejsze niż liczby doświadczalne.

Wartości względnych liczb cząstek H, obliczonych na podstawie wzoru (7) i wynikających z doświadczeń, są zestawione w tablicy I-ej. Przez dodanie do siebie liczb, znajdujących się w każdej kolumnie, otrzymałem względne liczby cząstek H, których zasięgi przekraczają 5 cm. Z porównania liczb umieszczonych u dołu tablicy, widzimy, że dla wiązki równoległej stosunek  $\frac{N_H}{n_a}$  jest dwukrotnie mniejszy niż dla wiązki rozbieżnej. Tak wielką różnicę pomiędzy temi wartościami prawdopodobnie należy przypisać stosowaniu w dwóch przypadkach promieni  $\alpha$ o różnych zasięgach 3,5 i 3,9 cm. Prócz tego przy użyciu rozbieżnej wiązki może również wchodzić w grę ukośność kierunku rozchodzenia się promieni  $\alpha$  w warstwie parafiny, wskutek czego tory cząstek  $\alpha$  w cienkiej błonie parafinowej znacznie są powiększone.

Decedarial	Względne liczby $\frac{n_{H}}{n_{\alpha}}$ cząstek H.				
r i zeuziai zasiegów	teoretyczne	doświadczalne			
promieni H	Równolegla wiązka promieni o zasięgu 3,5 cm	Równoległa wiązka promieni ¤ o zasięgu 3,5 cm	Rozbieżna wiązka promieni ¤ o zasięgu 3,9 cm		
5-6 cm	0,65.10	6,6 .10-6	15,5.10 <sup>-6</sup>		
0 - 7 ,,	0,53 ,,	4,7 ,,	0,0 ,,		
7—0 ,,	0,43 ,,	3,4 ,,	7,5 ,1		
0-9,,	0,32 ,,	2,0 ,,	3,4 ,,		
<u>9</u> —10 ,,	0,25 ,,	1,0 ,,	3,7 ,1		
10—11 ,,	0,17 ,,	1,2 ,,	2,9 ,,		
II -I2 ,	0,11 ,,	0,7 ,,	2,3 ,,		
12÷13 ,,	0,00 ,,	0,4 ,,	I,Ö ,,		
13—14 ,,	0,03 ,,	0,05 ,,	I,2 ,,		
14-15 ,,	0,0I ,,	0,02 ,,	0,6 ,,		
15—16 ,,	0,00 ,,	0,00 ,,	0,2 ,,		
Całkowita liczba czastek $H$ $\frac{N_H}{n_{\alpha}}$	2,56.10 <sup>-6</sup>	21,47.10-6	49 <b>,</b> 7.10 <sup>—6</sup>		

Tablica 1.

Z dwóch wykresów przestrzennego rozkładu zasięgów promieni H, wykonanych na podstawie wzoru (4) dla rozbieżnej i równoległej wiązek promieni a, przekonałem się, iż względna liczba cząstek H w pierwszym przypadku, naogół powinna być mniejsza. Natomiast przy stosowaniu bardzo cienkich warstw, jak to miało miejsce w moich doświadczeniach, rozbieżna wiązka może dawać większą liczbę cząstek H, niż wiązka równoległych promieni  $\alpha$ .

Wartości stosunku  $\frac{N_H}{m_a}$ , wynikające z teoretycznych obliczeń, mogą być porównane tylko z wynikami doświadczeń wykonanych zapomoca równoległej wiązki promieni *a*. Dla takiej wiązki stwierdziłem, iż względna liczba cząstek  $\frac{N_H}{n_{\alpha}}$  jest rzędu 21,4.10<sup>-6</sup>, z obliczeń zaś mamy, że  $\frac{N_H}{n_{\alpha}}$  = 2,56.10<sup>-6</sup>. Niezgodność wyników teoretycznych z wynikami doświadczalnemi tkwi prawdopodobnie w nieścisłości założeń teoretycznych, tyczących własności sił działających pomiędzy cząstką *a* a protonem w chwili zderzenia.

Chadwick i Bieler,<sup>1</sup>) opierając się na teoretycznych rozważaniach Darwina, przyszli do wniosku, że cząstka  $\alpha$  wpobliżu jądra wodorowego silnie się odkształca, i w tem odkształceniu szukają przyczyny rozbieżności wyników doświadczalnych i teoretycznych.



Omawiając poprzednio wyniki otrzymane przy użyciu różnych wiązek promieni  $\alpha$ , nadmieniłem, iż wystąpienie różnicy w liczbach cząstek H w dwóch zbadanych przypadkach było spowodowane przez stosowanie promieni  $\alpha$  o dwóch różnych zasięgach. Aby zbadać dokładniej wpływ zasięgu promieni  $\alpha$  na wydajność promieniowania wodorowego, wykonałem szereg pomiarów scyntylacyjnych, używając radiatora parafinowego, w którym promieniowanie H było wzbudzane przez równo-

1) Chadwick i Bieler, Phil. Mag., 42, 923, 1921.

ległą wiązkę promieni  $\alpha$ . Wnętrze radiatora było wypełnione dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem atmosferycznem. Obniżając w różnym stopniu ciśnienie tego gazu, zmieniałem przez to zdolność absorbcyjną warstwy znajdującej się pomiędzy źródłem promieniowania  $\alpha$  a błoną parafinową. Przy całkowitem usunięciu  $CO_2$  z radiatora absorbcja promieni  $\alpha$  spadała do zera. Badania nad emisją cząstek H przez parafinę były wykonane dla następujących zasiegów promieni  $\alpha$ :

$$R_{a} = 1,2; 1,4; 1,7; 2,8; 3,1; 3,5$$
 cm.

Dla każdego zasięgu promieni a otrzymałem krzywą absorbcji promieni H, która wyznacza liczbę cząstek H w zależności od grubości ekranów absorbcyjnych. Do pochłaniania promieni wodorowych używałem cienkich listków aluminiowych, które były wstawiane pomiędzy radiatorem a ekranem ZnS. Wyniki pomiarów są podane przez krzywe A, B, C, D, E i F na rys. 2. Każda z tych krzywych daje określoną wartość dla największego zasięgu  $R_{11}$  promieni H. W tablicy II mamy zestawienie doświadczalnych i teoretycznych wartości największych zasięgów promieni H, obliczonych ze wzoru D a r w i n a (5). Pomiędzy temi wartościami występują pewne nieznaczne odchylenia.

Z pomiarów moich wynikało, że nawet cząstki  $\alpha$  o zasięgu 1,2 cm mogą wywołać emisję promieni H. Rutherford przypuszczał, że istnieje pewna dolna granica dla zasięgu promieni  $\alpha$ , zdolnych do pobudzenia promieniowania H.

Z krzywych doświadczalnych jest rzeczą widoczną, że względna liczba cząstek H maleje przy zmniejszaniu zasięgu promieni  $\alpha$ . Podobny wynik otrzymałem, posługując się metodą Wilsonowską. Fotografje promieni H wykazały wyraźną różnicę w intensywnościach promieniowań, wzbudzonych przez cząstki  $\alpha$  o zasięgach 3,9 i 2,7 cm.

Zasięg	Największy zasięg promieni <i>H</i>				
promieni ¤	obserwowany	obliczony			
3,5 cm	14,6 cm	14,35 cm			
3,I ,,	I2,3 ,,	12,71 ,,			
2,8 ,,	11,6 ,,	11,76 ,,			
2,4 ,,	9,5 ,,	9,75 ,,			
I,8 ,,	7,8 ,,	7,25 ,,			
I,4 ,,	5,6 ,,	5,74 ,,			

Tablica II.

Według teorji Darwina, przeciwnie, należałoby spodziewać się wzrostu liczby cząstek H przy zmniejszeniu zasięgu promieni  $\alpha$ , ponieważ, jak wynika ze wzoru (6) liczba cząstek H powinna być odwrotnie proporcjonalna do  $v_{\alpha}^{4}$ . Istnienie tej niezgodności pomiędzy wynikami teoretycznemi a doświadczalnemi było również stwierdzone przez C h a dwicka i Bielera. Autorowie ci wyznaczali wpływ zasięgu promieni  $\alpha$  na liczbę cząstek H, wyrzucanych pod kątami  $\mathcal{O}_{H}$ , których wartości były ograniczone kątami 21,4° i 31,3°.

Dla porównania wyników moich pomiarów z wynikami Chadwicka i Bielera wyznaczyłem ze wzoru (4) zasięgi  $R_H$ , odpowiadające kątom 21,4° i 31,1°, dla wszystkich zasięgów  $R_{\alpha}$ , które były użyte do doświadczeń. Korzystając z krzywych doświadczalnych (rys. 2) wyznaczyłem liczby cząstek H, przypadających na przedziały zasięgów  $R_H$ , wyznaczone w sposób wskazany powyżej. Liczby te są podane w tablicy III. Gdy porównamy je z liczbami, otrzymanemi przez Chadwicka i Bielera, przekonamy się, że one są tego samego rzędu wielkości.

Krzy-	Zasięg	Kąt	Przedział zasię-	Liczba
wa	promieni ¤	bryłowy	gów promieni H	cząstek <i>H</i>
A B C D F	3,5 3,5 2,5 2,4	$31,3^{0}-21,4^{0}$ $31,3^{0}-21,4^{0}$ $31,3^{0}-21,4^{0}$ $31,3^{0}-21,4^{0}$ $31,3^{0}-21,4^{0}$ $21,2^{0}-21,4^{0}$	8,8-11,3 7,9-10,3 7,3-9,4 6,17,9	5,8. $10^{-6}$ 4,8 ,, 3,3 ,, 2,9 ,, 1.6

Tablica III.

Badając wydajność promieniowania wodorowego błonek parafinowych o różnej grubości, stwierdziłem, że względna liczba cząstek Hwzrasta, ale nie w stosunku proporcjonalnym do grubości warstwy, przenikanej przez promienie a. Przy dwukrotnem powiększeniu grubości warstewki parafiny liczba cząstek nie podwaja się, lecz wzrasta zaledwie o 30% tej liczby, jaką dała pierwsza warstwa.

Prócz wodoru i parafiny używałem jako radiatorów naturalnego promieniowania H jeszcze kilku innych substancyj. Okazało się, że wydajność promieniowania naturalnego  $\frac{N_H}{M}$  u różnych związków wodorowych ściśle zależy od zawartości w nich czystego wodoru. Z faktu doświadczalnego, że długość największego zasięgu promieni H dla wszystkich zbadanych ciał była jednakową, wnioskujemy, iż największa energja, jaką proton może nabyć od cząstki  $\alpha$ , nie zależy od tego, czy swobodnie porusza się on w czystym wodorze, czy też jest uwięziony w cząsteczce związku wodorowego. Widocznie wpływ innych atomów na proton w związkach jest znikomo mały w porównaniu z siłą, z jaką cząstka  $\alpha$ działa na proton. Główną rolę tu odgrywają, oczywiście, odległości; cząstka  $\alpha$  w chwili zderzenia zbliża się do jądra wodorowego na odległość 10<sup>-13</sup> cm, wówczas gdy odległości pomiędzy atomami są rzędu 10<sup>-8</sup> cm.

### II. Promieniowanie H dezyntegracyjne.

Powszechnie znane doświadczenia Rutherforda i jego uczniów z Chadwickiem na czele stwierdziły, że cząstki  $\alpha$  o znacznych prędkościach, uderzając o jądro lekkich pierwiastków, są zdolne do wykonania zasadniczych zmian we wnętrzu jądra trafionego, których następstwem jest emisja protonu. Z tych doświadczeń wynikało, że atomy wodorowe stanowią jedną z podstawowych części budowy jądra atomowego. Protony wyrzucane z jąder atomowych różnych pierwiastków pod działaniem cząstek  $\alpha$  tworzą promienie materjalne, które nazwano promieniami H dezyntegracyjnemi.

Energja tych protonów jest niekiedy znacznie większa od energji dostarczonej przez cząstkę  $\alpha$ , z czego wynika, iż w pewnych przypadkach protony otrzymują część energji nagromadzonej wewnątrz jądra atomowego. Szczególnie wyraźnie zaznacza się wydatek nazewnątrz energji jądrowej u glinu, który pod wpływem naświetlania promieniami  $\alpha$ może wysyłać protony, posiadające energję o 45% większą od energji cząstek  $\alpha$ .

Gruntowne zmiany w ustroju jądra atomowego są spowodowane przenikaniem cząstek  $\alpha$  do jego wnętrza. Cząstka  $\alpha$  trafiając do jądra, może być tam uwięziona, jak to wykazały dla azotu doświadczenia Blacketta i Harkinsa. Na możliwość takiej syntezy atomowej, po której następuje emisja protonu, zwrócił po raz pierwszy uwagę Perrin. Masa atomów, które zatrzymują cząstkę  $\alpha$ , a wypromieniowują jeden proton, zmniejsza się o 3. Dla wielu innych pierwiastków stwierdzono, iż cząstka  $\alpha$ , trafiając do jądra, za chwilę porzuca je wraz z protonem.

Pomiary nad sztucznem rozbijaniem pierwiastków są zazwyczaj prowadzone w kierunku wyznaczenia zasięgu cząstek H i wydajności promieniowania wodorowego  $\frac{N_H}{n_e}$  w zależności od energji promieni  $\alpha$ .

Protony pochodzące z dezyntegracji atomów są wypromieniowywane we wszystkich kierunkach. Kąty emisji  $\theta_H$  tych promieni mogą dosięgać 180°. Wsteczny kierunek promieni H w stosunku do promieni  $\alpha$  padających przedstawia osobliwą cechę promieni dezyntegracyjnych, którą różnią się one od promieni H naturalnych. Gdy promienie Hdezyntegracyjne są obserwowane dla małych kątów emisji  $n_H$ , wówczas stwierdzenie ich istnienia jest możliwe tylko w tym przypadku, kiedy zasięgi tych promieni przekraczają zasięgi naturalnych promieni H. Promienie dezyntegracyjne o zasięgach mniejszych od maksymalnego zasięgu promieni naturalnych nie mogą być w żaden sposób odróżnione od tych promieni. Z tego właśnie powodu R u t h e r f o r d i C h a dw i c k, posługując się metodą prostą, która, jak wiadomo, jest oparta na obserwacji promieni H, posiadających kierunek zbliżony do kierunku promieni  $\alpha$ , uważali za rozbijalne tylko te pierwiastki, które dają cząstki Ho zasięgach większych niż maksymalny zasięg naturalnych promieni H.

Ze wszystkich pierwiastków, których rozbijalność jest bezsprzecznie stwieidzona, najwięcej zbadanym jest glin, prawdopodobnie z tego względu, że daje on promienie dezyntegracyjne o największej energji. Jednak nawet i dla tego pierwiastka można było stwierdzić wielką rozbieżność w wynikach dawniejszych prac. Z tych prac, wykonanych metodą prostą, zasługują na największą uwagę badania Rutherforda i Chadwicka<sup>1</sup>) i Schmidta<sup>2</sup>). Rutherford i Chadwick pierwsi dokonali sztucznego rozkładu jądra atomu glinu zapomocą promieni a wysyłanych przez ThC' i RaC'; przyczem pod działaniem ThC' otrzymali promienie dezyntegracyjne o największym zasięgu 102 cm; dla RaC', według ich pomiarów maksymalny zasięg tych promieni sięga 90 cm. Dla zasięgu promieni α wynoszącego 4,9 cm otrzymano największy zasięg nieprzekraczający 33 cm. Według przypuszczeń Rutherforda i Chadwicka, promienie te nie były pochodzenia jądrowego, lecz powstawały dzięki obecności atomów wodorowych, okłudowanych przez folję aluminiową; wobec tego przyjęli oni, że 4,9 cm jest dolną granicą zasięgu promieni a zdolnych do rozbijania jądra atomu glinu. Wniosek ten został obalony przez doświadczenia Schmidta, który stwierdził, że promienie polonu o zasięgu 3,9 cm wzbudzają również promieniowanie H; według jego pomiarów największy zasięg promieni H, otrzymanych przez działanie polonu przewyższa 60 cm.

Z moich doświadczeń <sup>3</sup>) wynikało, że nietylko promienie *a* polonu o zasięgu 3,9 cm, ale nawet promienie *a* o zasięgu znacznie mniejszym,  $R_{\chi} = 2,4$  cm, są zdolne wywołać rozpad jądra atomowego. Odpowiednio

<sup>1)</sup> Rutherford i Chadwick, Phil. Mag. 1, 809, 1921.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Schmidt, ZS. f. Phys. 43, 721, 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Pawłowski, Production des rayons de désintégration sous l'action du rayonnement du polonium. C. R., 188, 1248, 1929.

do tych dwóch wartości zasięgów promieni  $\alpha$  otrzymałem dla najdłuższych zasięgów promieni H długości równe 48 cm i 25,4 cm. Krzywa absorbcji promieni H otrzymana dla zasięgu  $R_{\alpha} = 3,9$  cm wykazała znaczne przegięcie, które można było wytłumaczyć tylko istnieniem dwóch grup promieni  $H^{-1}$ ; pierwsza miałaby w takim razie największy zasięg w okolicach 30 cm, druga w pobliżu 48 cm.

Wartości znalezione przez różnych autorów<sup>2</sup>) dla największych zasięgów promieni H, wysyłanych przez glin pod działaniem promieni  $\alpha$ , nie odpowiadają wartościom, obliczonym na podstawie wzoru B o t h e'g o,

$$R_{H}^{(max)} = 64 \cdot R_{\alpha} \cdot \left[\frac{I}{m+I} + \left| \frac{m}{m+I} \cdot \left| \frac{I}{4} - \frac{I}{m+I} - \frac{O,I3}{4} \left( \frac{R_{RaC}}{R_{\alpha}} \right) \right|^{\frac{2}{3}} \right]$$

wyprowadzonego dla największego zasięgu promieni H w założeniu: I) że w czasie eksplozji jądra cząstka  $\alpha$  pozostaje wewnątrz atomu; 2) że podczas zderzenia zachowuje się prawo momentu ilości ruchu; 3) że prawo zachowania energji nie może być stosowane, gdy nie uwzględniona jest energja wyzwalana przez jądro. W podanym wzorze m oznacza masę rozważanego pierwiastka, powiększoną o 3. Z niezgodności wartości  $R_{H}^{(max)}$  obliczonych z wartościami doświadczalnemi wynikałoby, że atom glinu ulegający dezyntegracji nie może pochłonąć cząstki  $\alpha^{3}$ . Jednak tego rodzaju wniosek nie zawsze odpowiadałby rzeczywistości, jak to wykazały późniejsze badania, wykonane przez Pose'g o.

Wydajność promieniowania H wysyłanego przez glin, którą oznaczać będziemy przez  $\left(\frac{N_{H}}{n_{\alpha}}\right)_{Al}$  według moich pomiarów, a tembardziej pomiarów Schmidta, jest większa od liczb, wynikających z obliczeń na podstawie teorji Gamowa.

Teorja G a m o w a jest oparta na zastosowaniu mechaniki falowej do wytłumaczenia przebiegu sztucznego rozpadu jądra atomowego. Według przypuszczeń G a m o w a<sup>4</sup>) jądro atomowe jest otoczone szeregiem powierzchni ekwipotencjalnych. Potencjały tych powierzchni w miarę oddalania się od środka jądra początkowo rosną; jednak na pewnej powierzchni osiągają one największą wartość, ażeby przy dalszym wzroście odległości nagle maleć. Te powierzchnie największych potencjałów stanowią, jakgdyby barjerę, przez którą cząstka  $\alpha$  musi przeskoczyć, aby trafić do wnętrza jądra. Możliwość dezyntegracji jest więc uzależniona od przezroczystości tej barjery dla promieni  $\alpha$ . Według

<sup>1)</sup> Kirsch, Phys. ZS, 26, 457, 1925.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bothe, ZS. f. Phys., 51, 651, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Pawłowski, Remarques sur la désintégration de l'aluminium. C. R., 188, 1334, 1929.

<sup>4)</sup> Gamow, ZS. f. Phys., 51, 204, 1928; 52, 510, 1928.

zasad mechaniki klasycznej przeniknięcie cząstki  $\alpha$  do wnętrza jądra jest niemożliwe, jeśli energja tej cząstki jest mniejsza od granicznej wartości potencjału. Z punktu widzenia mechaniki falowej zawsze istnieje mniejsze lub większe prawdopodobieństwo przenikania cząstki  $\alpha$ o określonej energji do wnętrza jądra. G a m o w podaje wzór, który pozwala dla każdego pierwiastka obliczyć prawdopodobieństwo rozpadu jądra atomowego w zależności od energji cząstki  $\alpha$ .

W ostatnich czasach została ogłoszona przez Becka<sup>1</sup>) praca, w której zwraca on uwagę, że sztuczny rozpad atomowy może być dokonany nietylko przez bezpośrednie uderzenie cząstki  $\alpha$  o jądro, którego następstwem jest przeniknięcie tej cząstki do wnętrza jądra. Rozkład jądra atomowego może zajść i w inny sposób; mianowicie, cząstka  $\alpha$ , zbliżając się do jądra, może przekazać całkowicie swą energję jednemu z protonów układu jądrowego bez przenikania do wnętrza jądra; proton, wyposażony w energję cząstki  $\alpha$ , porzuca jądro atomu. W tym przypadku emisja protonu jest spowodowana przez rezonans pomiędzy falą de Broglie'g o cząstki  $\alpha$ , a częstościami własnemi jądra zaatakowanego.

Istnienie rozpadu jądra atomowego na skutek zjawiska rezonansu doświadczalnie było stwierdzone przez Pose'go<sup>2</sup>) dla glinu i przez Bothe'go<sup>3</sup>) dla boru.

P o s e zastosował do obserwacji nową metodę, t. zw. metodę jonometryczną, która posiada wielkie zalety ze względu na możliwość używania stosunkowo słabych źródeł promieniotwórczych i rejestrowania cząstek H w przeciągu dłuższych odstępów czasu, naprzykład w ciągu 1 godz. W metodach stosowanych poprzednio (scyntylacyjnej lub metodzie licznika G e i g e r a), liczono cząstki H w minutowych odstępach. P o s e wykrył dla glinu istnienie trzech różnych grup dezyntegracyjnych promieni H o różnych stopniach przenikliwości. Pierwsza grupa A promieni najmniej przenikliwych składa się z cząstek o zasięgach niejednakowych, wówczas gdy promienie dwóch następnych grup B i C mają zasięgi ściśle określone. Dla promieni  $\alpha$  polonu o zasięgu 3,9 cm P o s e otrzymał dla grupy A największy zasięg promieni H, wynoszący 33 cm, a dla grup B i C odpowiednio zasięgi 48 cm i 60 cm. Wyniki P o s e' g o uzupełniają wyniki mojej pracy i uzgadniają je z wynikami pracy S c h m i d t a.

Badając wpływ energji cząstek  $\alpha$  na własności promieni H trzech różnych grup, Pose przyszedł do wniosku, że dwie grupy B i C naj-

<sup>1)</sup> Beck, ZS. f. Phys. 64, 22, 1930.

<sup>2)</sup> Pose, ZS. f. Phys. 64. 1. 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Bothe. ZS. f. Phys., 63, 30, 1930.

prędszych cząstek H są wytwarzane przez rezonans jąder na działanie cząstek a o dwóch różnych, ściśle określonych zasięgach. Przy powstawaniu promieni H grupy A, cząstka  $\alpha$  nie pozostaje wewnątrz jądra, gdy tymczasem grupy rezonansowe B i C są związane z całkowitą absorbcją energji cząstek a, które pozostają więc wewnątrz atomu. Praca Pose'go wskazała, jak widzimy, drogę prowadzącą do poznania budowy wnętrza jądra atomowego: stwierdzenie obecności grup rezonansowych w widmie promieni H dowodzi, iż we wnętrzu jądra atomowego istnieją poziomy obsadzone przez protony. Teoretyczne rozważania Becka wraz z wynikami doświadczalnemi Pose'go dają nam obraz możliwego przebiegu dezyntegracji jądra atomowego glinu: emisja protonu może nastąpić po uwięzieniu cząstki a we wnętrzu atomu, lub cząstka a jednocześnie z protonem zostają wyrzucone przez jądro wzbudzone. Z krzywych absorbcji promieni H Pose otrzymał ciekawe wnioski, dotyczące zasięgów poszczególnych grup A, B i C. Podczas gdy zasięgi grup B i C odpowiadają ściśle określonym wartościom zasięgów cząstek  $\alpha$  i nie ulegają zmianom, pomiędzy maksymalnym zasięgiem promieni H grupy A, a zasięgiem promieni  $\alpha$  istnieje zależność propor-

cjonalna, mianowicie  $\frac{dR_{H}}{dR_{a}} = Const.$  Z zestawienia wartości liczbowych tego stosunku, podanego we wspomnianej pracy Pose'go, można sądzić o daleko idącej zgodności moich wyników z wynikami, otrzymanemi

przez tego autora.

Wyniki, otrzymane dla innych pierwiastków są mniej pewne i w wielu pizypadkach nawet sprzeczne. Sprzeczność ich głównie dotyczy poglądów na rozbijalność pewnej grupy pierwiastków. Rutherford na podstawie własnych pomiarów i pomiarów swoich uczniów doszedł do wniosku, że dezyntegracji ulegają pierwiastki, których ciężary atomowe nie są całkowitemi wielokrotnościami liczby 4, czyli są typu 4n+1, 4n+2 lub 4n+3; natomiast atomy pierwiastków typu 4n są odporne na działanie nawet najpotężniejszych czynników, jakiemi obecnie rozporządzamy. Z lekkich pierwiastków, według przypuszczeń R u t h e rfor da, do szeregu ciał nierozbijalnych powinny należeć nastepujące pierwiastki: He, C, O, Ne, Si i S. Wielką odporność atomów typu 4n na działanie zewnętrzne Rutherford tłumaczy swoistą budową jąder tych atomów, które, podług jego mniemania, są utworzone z czastek α; istotnie, można założyć, iż ciężar atomowy pierwiastków typu 4n równa się n.He. Rutherford oparł swe wnioski na pomiarach. wykonanych metodą prostą. Dezyntegracja pierwiastka może być z całą pewnością stwierdzona zapomocą metody prostej tylko w tym przypadku, gdy są obserwowane cząstki H o zasięgach wiekszych od

najdłuższego zasięgu naturalnych promieni H. Jednak nieobecność bardzo długich promieni H nie może ostatecznie decydować sprawy dezyntegracji danego pierwiastka, ponieważ nie wyklucza ona możliwości istnienia dezyntegracyjnych promieni H o małych zasiegach.

1

Kirsch i Pettersson, korzystając z faktu, stwierdzonego przez Rutherforda, że promienie dezyntegracyjne są wysyłane we wszystkich kierunkach, opracowali nową metodę, opartą na obserwacji promieni wodorowych pod kątami  $\mathcal{O}_H$  większemi od 90°. Przy stosowaniu tej metody wyniki pomiarów stają się niezależne od naturalnych promieni H, pochodzących od zanieczyszczeń wodorowych w badanej substancji. Liczne doświadczenia, wykonane w Wiedniu przez Kirscha i Petterssona oraz ich współpracowników, doprowadziły do wniosków sprzecznych z wynikami Rutherforda. Kirsch i Pettersson twierdzą, iż pierwiastki, należące do serji 4n : C, O i S, ulegają sztucznemu rozkładowi pod działaniem intensywnego promieniowania a; oni są również zdania, iż można uskutecznić zapomocą cząstek a dezyntegrację atomów nawet ciężkich pierwiastków.

Ze względu na istnienie podzielonych zdań o możliwości rozbijania niektórych pierwiastków, oraz ze względu na wielką sprzeczność liczbowych wyników, otrzymanych dla wydajności promieniowania wodorowego u różnych ciał, wykonałem szereg pomiarów scyntylacyjnych nad dezyntegracją następujących pierwiastków: *C*, *Mg*, *Al*, *Si*, *S*, *Fe*, *Zn*, *Ag* i *Pb*. Przyrząd używany do doświadczeń był zbudowany w ten sposób, iż promienie wtórne wysyłane przez powierzchnię naświetlanego ciała, tworzyły kąt 130° z początkowym kierunkiem pierwotnego promieniowania " Przyrząd ten posiadał wiele udoskonaleń w porównaniu z innemi przyrządami stosowanemi do tegoż celu.<sup>1</sup>)<sup>2</sup>)

Ponieważ badania były przeprowadzone dla pierwiastków o bardzo różnym ciężarze atomowym, musiałem stosować w doświadczeniach źródła o aktywnościach, zmieniających się w bardzo szerokich zakresach. Aktywność najsłabszego źródła, które było używane dla ołowiu przy zerowej absorbcji promieni H, wynosiła zaledwie o,2 mg Ra. Zerową absorbcję otrzymywano przy doskonałej próżni w przyrządzie. Najsilniejsze źródło, które stosowałem do wzbudzania promieniowania wodorowego, było równoważne pod względem natężenia promieniowania 30 mg Ra. Dla umożliwienia porównania wyników, otrzymanych dla różnych

<sup>1)</sup> Pawłowski. Recherches sur la désintégration artificielle de quelques éléments. C. R., 191, 658, 1930.

<sup>2)</sup> Pawłowski. Sur la désintégration artificielle de quelques éléments produite à l'aide de rayons a du polonium. Journ. de Phys. 1932 (w druku).

pierwiastków, obserwowane liczby scyntylacyj były odniesione do źródła polonu równoważnego I mg Ra. Ostateczne wyniki licznych doświadczeń, wykonanych nad wymienionemi wyżej pierwiastkami są zebrane w ogólnej tablicy IV, w której pierwsza kolumna podaje grubości ekranów absorbcyjnych, wyrażone w mm powietrza, następne zaś kolumny zawierają liczby scyntylacyj obliczone na podstawie wartości doświadczalnych dla I mg Ra i dla ekranu ZnS o stuprocentowej wydajności.

Grubość ekranów absorbcyjnych	Liczba scyntylacyj obserwowanych na minutę dla 1 mg <i>Ra</i>								
w mm powietrza	C	Mg	Al	Si	S	Fe	Zn	Ag	Pb
					6		6		2.0
0	13,8	35,4	40,I	44,0	56,1	127,2	167,0	311	988
2	11,1					- 1 8			
4	0,2		15,9			54,0	73,2	- 16	160
0	5.7					27,0	42,4	140	409
8	4,0	7 5			TT A	TO 8	22.0	TOT	260
TO	, U	1.5		TOT	11,4	19,0	23,9	101	200
10	2,1			10,1					
11	тр	25		4.1	5.2				
	1,3	3,5	16	-(+	,~				
16	0,0	τ 08	2 20		27	62	78	27	82
I U	0,0	1,00	4,49		2.7	0,2	7,0	4/	04
17		0 - 1	2			0	6		
10	0,52	0,82	I,5	1,2		4,8	6,1		
10					2,4				
20	0,45	0,62		0,65		2,8	4,I	14	48
22			0,9	0,42	0,65	1,7	2,8		33
24	0,36	0,54	0,48		0,34	0,8	I,6	4,2	
25						0,5	0,8	3,5	
26	0,28	0,24	0,36	0,13	0,27	0,2	0,3		16
27							0,02	I,6	IO
28									
30	0,2	0,15	0,28	0,12	0,15	0,1		0,4	5,61
32								0,01	I,5
33									
34	0,15		0,26	0,06					0,05

Tablica IV.

Porównując liczby scyntylacyj otrzymanych dla różnych pierwiastków przy zerowej absorbcji, widzimy, że wartości tych liczb wzrastają, o ile przechodzimy do cięższych pierwiastków. Tego należało się spodziewać, jak to wynika ze wzoru Rutheiforda, który wyznacza liczbę scyntylacyj cząstek  $\alpha$ , rozproszonych pod określonym kątem  $O_{\alpha}$ :

$$n = C \cdot \frac{Q \cdot A^{3'_2}}{v_{\alpha}^4 \cdot \sin^4 \Theta_{\alpha}}.$$

We wzorze tym Q oznacza liczbę cząstek " wyrzucanych w przeciągu I min. przez preparat promieniotwórczy równoważny I mg Ra, a C jest stałą zależną od warunków doświadczalnych. Ponieważ we wszystkich doświadczeniach stosowane prędkości promieni " były jednakowe, poza tem kąt  $\Theta_{\alpha}$  stale był równy I30°, możemy poprzedni wzór przedstawić w postaci

$$n \cdot A^{-3} = Const.,$$

która pozwala łatwo sprawdzić stosowalność teorji rozpraszania cząstek  $\alpha$  do pierwiastków badanych. Obliczając wartości iloczynu  $n \cdot A$  dla różnych pierwiastków, otrzymałem większe odchylenia tylko dla pierwiastków lekkich. Pierwiastki te, jak wiadomo, promieniują w kierunku wstecznym prócz odbitych cząstek  $\alpha$ , iównież i protony, wyrzucone z jąder atomowych.

Stwierdzić obecność promieni wodorowych można tylko w tym przypadku, gdy protony wyrzucane z jąder posiadają zasięgi większe od zasięgów odbitych promieni  $\alpha$ . Ten zasięg można obliczyć ze wzoru

$$R = \frac{K_0}{(m+M)^3} \cdot (M \cdot \cos \Theta_{\alpha} + 1 \ \overline{m^2 - M^2} \cdot \sin^2 \Theta_{\alpha})^3$$

Pierwiastek	Ciężar atomowy m	Zasięg $R$ promie- ni $\alpha$ odbitych
C	12	0,9
Mg	24,3	1,61
Al	26,97	1,75
S	28,06	1,84
Si	32,064	1,93
Fe	55,84	2,54
Zn	65,38	2,70
Ag	107,8	3,13
Pb	207,2	3,38

Tablica V.

wynikającego z teorji R u t h e r f o r d a. W tym wzorze M i  $R_{\theta}$  oznaczają masę i zasięg początkowy cząstek  $\alpha$ , a  $\Theta$  jest kątem odchylenia promieni  $\alpha$  rozproszonych. Wartości zasięgów R, obliczone dla  $\Theta = 130^{\circ}$ i  $R_{\theta} = 3.6$  cm są podane w tablicy V.

Zaznaczając w tablicy IV granicę zasięgów promieni  $\alpha$ , rozproszonych przez poszczególne pierwiastki, przekonamy się, że poza obliczonemi zasięgami R scyntylacje były obserwowane dla pierwiastków następujących: C, Mg, Al, Si i S. Natomiast ciężkie pierwiastki: Fe, Zn Ag i Pb, dawały promienie wsteczne o zasięgach, nieprzekraczających granicznych długości rozproszonych promieni  $\alpha$ . Te więc pierwiastki należy uważać za odporne na działanie cząstek  $\alpha$ .



Chcąc otrzymać ściślejsze wnioski o zdolności dezyntegracyjnej tych pierwiastków, które wykazały obecność promieni wstecznych poza zasięgiem rozproszonych promieni a, musielibyśmy wykreślić dla każdego pierwiastka krzywą absorbcji, podającą zależność pomiędzy liczbą obserwowanych scyntylacyj a grubością warstwy absorbcyjnej. Poprzestanę jednak tylko na wykresie krzywej pochłaniania dla jednego pierwiastka – węgla.

Ze wszystkich pierwiastków węgiel był przedmiotem największych dyskusyj, mających na celu wyjaśnienie własności dezyntegracyjnych tego ciała. By rozstrzygnąć zagadnienie o zachowaniu się atomów węgla względem cząstek  $\alpha$ , wykonalem szereg obserwacyj nad rozmaitemi

odmianami tego pierwiastka: grafitem, diamentem, węglem prasowanym i cukrem zwęglonym oraz parafiną, która, jak wiadomo, zawiera znaczną ilość węgla. Na rys. 3 są zaznaczone punkty, odpowiadające liczbom scyntylacyj, jakie dawały te ciała dla różnych grubości ekranów pochłaniających. Przez te punkty przeprowadzone zostały dwie krzywe: jedna wspólna dla wszystkich odmian węgla, druga dla parafiny. Obydwie krzywe na początku wykazują gwałtowny spadek liczby scyntylacyj, który jednak przy pewnej określonej absorbcji przechodzi w p o w o l n y zanik scyntylacyj. Nagła zmiana biegu krzywej w punkcie, któremu odpowiada grubość ekranów pochłaniających równa obliczonej wartości zasięgu R rozproszonych promieni  $\alpha$ , wskazuje nam wyraźnie na istnienie sztucznego rozkładu jądra atomu węgla pod działaniem promieni  $\alpha$ .

Jeśli chodzi o porównanie wyników moich doświadczeń z wynikami otrzymanemi przez innych autorów, musimy wyznaczyć dla każdego pierwiastka wydajność promieniowania dezyntegracyjnego, czyli stosunek  $\frac{N_H}{n_a}$ , co łatwo uczynić na podstawie liczb obserwowanych scyntylacyj, gdy znana jest stała przyrządu, odpowiadająca warunkom geometrycznym, w jakich były wykonane obserwacje. Według obliczeń, jednej scyntylacyj obserwowanej na minutę, przy stosowaniu preparatu polonn równoważnego I mg Ra, odpowiadają 4,2 cząstki H na IO<sup>6</sup> cząstek  $\alpha$ . Mnożąc przez ten współczynnik 4,2.10<sup>-6</sup> liczbę obserwowanych scyntylacyj H, otrzymujemy dla każdego badanego pierwiastka wydajność jego promieniowania wodorowego  $\frac{N_H}{n}$ .

Ograniczę się do porównania wartości otrzymanych przez różnych autorów dla wydajności promieniowania wodorowego trzech pierwiastków: *C*, *Al* i *Fe*. Wydajność cząstek *H* otrzymana w Wiedniu przez Petterssona i jego współpracowników jest znacznie większa od efektu obserwowanego przez Rutherforda i innych badaczy. Według pomiarów Petterssona<sup>1</sup>) dla glinu powinno otrzymywać się kilkadziesiąt protonów na 10<sup>6</sup> cząstek  $\alpha$ , obserwacje Rutherforda<sup>2</sup>) wykazywały dla tego samego pierwiastka zaledwie kilka protonów na 10<sup>6</sup> cząstek  $\alpha$ .

Wyniki moich pomiarów nad wydajnością promieniowania wodorowego glinu i węgla najlepiej odpowiadają liczbom, znalezionym przez Bothe'go i Fränza<sup>3</sup>); szczególnie dobrą zgodność otrzymano dla

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Pettersson i Kirsch, ZS. f. Phys. 51, 669, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Rutherford i Chadwick, Phil. Mag. 42, 809, 1921; 44, 417, 1922. Chadwick, Constable i Pollard, Proc. Roy. Soc. London, 130, 463, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Bothe i Franz, ZS. f. Phys. 49, 1, 1928.

węgla: liczby cząstek H są prawie jednakowe, dwie cząstki H na 10<sup>6</sup> cząstek a. Jednak pomimo wielkiej zgodności otrzymanych liczb, nie mogę podzielać zdania Bothe'goiFränza, że obserwowane w węglu protony pochodzą od zanieczyszczeń. Wydajność promieniowania wodorowego jest zbyt wielka, aby można było przypuszczać, iż wchodzi tu w grę jakieś obce ciało. Nieufność do poglądu wspomnianych autorów jest również poparta zgodnością wyników, jaką otrzymałem dla różnych ciał pochodzenia weglowego: grafitu, diamentu, wegla sprasowanego i cukru zweglonego. Parafina, która, jak wiadomo, składa się tylko z atomów węgla i wodoru, również dawała promieniowanie wodorowe; tego rodzaju promieniowanie mogło powstać tylko w atomach węgla, ponieważ musimy wziąć pod uwagę, że obserwacje były prowadzone metodą wsteczną. Można byłoby zrobić jeszcze jedno przypuszczenie, jak to uczynił Rutherford dla siarki, że obserwowane w węglu promienie wodorowe pochodziły z atomów jego izotopu  $C_{12}$ . Jednak tego rodzaju wytłumaczenie tworzenia się promieni H w siarce jak również w węglu wydaje się być chybionem ze względu na stosunkowo wielką wydajność promieniowania wodorowego tych pierwiastków, a małe ilości ich izotopów. Gdybyśmy wkońcu przyjęli, że cząstki, widzialne na ekranie ZnS poza zasięgiem rozproszonych promieni a, nie są protonami, lecz cząstkami a o anormalnych zasięgach, w takim razie musielibyśmy przyjąć, że prawo zachowania energji nie stosuje się do zderzenia cząstki « z jądrem atomu węgla. W tym przypadku cząstka « musiałaby w chwili zderzenia otrzymać pewna ilość energji z wnętrza jądra, a to, mówiac inaczej, oznaczałoby, że jądro węgla uderzone przez cząstkę u uległo dezvntegracji, oddając nazewnątrz pewną część swojej energji.

Dodatni wynik badań nad sztucznym rozkładem jądra atomu węgla i siarki przemawia za tem, że jądra atomowe pierwiastków typu 4 nnie są złożone wyłącznie z cząstek  $\alpha$  i elektronów; w jądrze obok cząstek  $\alpha$  istnieje prawdopodobnie pewna liczba wolnych protonów.

Ujemny wynik dla żelaza i innych ciężkich pierwiastków można wytłumaczyć odpornością ich atomów na działanie nawet najsilniejszych czynników zewnętrznych. Energja cząstek  $\alpha$  o zasięgu 3,6 cm, któremi posługiwałem się podczas doświadczeń, jest prawdopodobnie niewystarczającą dla dokonania rozkładu jądra ciężkich pierwiastków. Mój wynik, otrzymany dla żelaza, przeczy rezultatom prac Petterssona i Kirscha<sup>1</sup>), jak również pracy Stettera<sup>2</sup>). Autorowie ci twierdzą z całą stanowczością, że jądro atomu żelaza ulega dezyntegracji pod działaniem promieni  $\alpha$  polonu.

<sup>1)</sup> Kirsch i Pettersson, ZS. f. Phys. 42, 641, 1927.

<sup>2)</sup> Stetter, ZS. f. Phys. 42, 741, 1927.

Wynik tych prac wydaje się dziwny z punktu widzenia teoretycznego. Korzystając ze wzoru podanego przez Gamowa<sup>1</sup>) dla prawdopodobieństwa przenikania cząstki α do wnętrza jądra atomowego, można się przekonać, że prawdopodobieństwo rozbijania jądra żelaza czastkami  $\alpha$  polonu jest nadzwyczaj małe i nie przewyższa 10<sup>-11</sup>. Taka wydajność promieniowania wodorowego żelaza jest zbyt małą, ażeby można było obserwować cząstki H żelaza metodą scyntylacyjną. We wspomnianej wyżej pracy Becka znajdujemy wzmiankę o możliwości powstawania promieni wodorowych w żelazie na skutek zjawiska rezonansu jądrowego. Według obliczeń Becka wydajność promieniowania rezonansowego dla żelaza jest rzędu 2.10<sup>-7</sup>. Liczby cząstek H, otrzymane dla żelaza przez Petterssona i jego współpracowników są bez porównania większe od podanej liczby teoretycznej. Według ostatnich pomiarów K i r s c h a i Petterssona<sup>2</sup>) na 10<sup>-6</sup> cząstek  $\alpha$  powinno otrzymywać się 20 protonów, czyli wydajność promieniowania wodorowego powinna być rzędu 2.10  $^{\circ}$ . Pozostaje więc przypuszczać, że ta wielka liczba cząstek H pochodzi od zanieczyszczeń żelaza.

Z tego krótkiego zestawienia wyników kilka prac widzimy, do jak rozbieżnych wniosków prowadzą badania nad sztucznym rozkładem pierwiastków; w wielu przypadkach wnioski te są sprzeczne. Główną przyczyną różnorodności wyników, która pociąga za sobą niepewność wniosków, jest bardzo mała liczba cząstek H powstających przez dezyntegracje pierwiastków. Według moich pomiarów wydajność promieniowania wodorowego pochodzenia jądrowego jest dziesięciokrotnie mniejsza od wydajności naturalnego promieniowania H. Doświadczenia nad dezyntegracją atomową wymagają stosowania bardzo silnych źródeł promieniotwórczych przy całkowitem wykorzystaniu promieniowania a Przy używanu rozbieżnej wiązki promieni a, jak już wspominaliśmy w rozważaniach, przeprowadzonych dla promieni naturalnych, warunk i geometryczne pomiarów są bardzo nieścisłe. Wobec tego badania nad sztucznym rozkładem pierwiastków, wykonane zapomocą nawet najsilniejszych źródeł promieniotwórczych mają charakter raczej jakosciowy, niż ilościowy. Liczby otrzymane dla stosunku  $\frac{N_B}{N_B}$  daja raczej tylko na rząd wielkości jego wartości rzeczywistych.

We wszystkich opisanych wyżej doświadczeniach używałem jako źródła promieniowania  $\alpha$  polonu, który w porównaniu z innemi ciałami promieniotwórczemi, posiada wielkie zalety dla tego rodzaju badań, ponieważ wysyła on tylko promienie  $\alpha$ , i przytem o jednakowym zasięgu.

<sup>1)</sup> Gamow, l. c.

<sup>2)</sup> Kirsch i Pettersson, ZS. f. Phys., 51, 669, 1928.

Jednak stosowanie silnych preparatów polonu wymaga wielkich ostrożności ze względu na jego dość silną sublimację, nawet w temperaturze pokojowej. Polon wyrzuca całe zespoły cząsteczkowe, które, osiadając na ściankach przyrządu, stwarzają nowe ośrodki promieniowania a. Takie zanieczyszczenia promieniotwórcze są bardzo niebezpieczne dla tak subtelnych pomiarów, jakiemi są pomiary nad sztucznym rozkładem atomów. Z konieczności więc zmuszeni jesteśmy używać ekranów ochronnych. Grubość tych ekranów powinna być bardzo mała, aby niezbyt zmniejszały zasięg promieni a. Cienkie warstwy różnych ciał nie wytrzymują potężnego działania promieni a i po pewnym czasie ulegają mniej lub większym zmianom.

III. Zmiany wewnętrznego ustroju ośrodka materjalnego pod wpływem promieni α.

Rodzaj zmian, jakie mogą powstać w ośrodku materjalnym pod działaniem promieni  $\alpha$ , zależy od jego wewnętrznej budowy. Bardzo skomplikowane i zawiłe procesy odbywają się w ciałach chemicznie złożonych, zarówno bezpostaciowych, jak krystalicznych. Stosując bardzo silne źródła promieniotwórcze, stwierdziłem cały szereg zmian wywołanych w kilku związkach organicznych, jak również w mice przez naświetlanie promieniami  $\alpha$  polonu.

a) Powstawanie skupień cząsteczkowych. Badajac odporność cienkich błon różnych ciał na działanie silnych źródeł promieniotwórczych<sup>1</sup>) przekonałem się, że większość ciał ulega zmianom. Elastyczna błona kolodjonu lub celofanu otrzymuje zabarwienie i jednocześnie staje się kruchą. Mikroskopowe badania błon kolodjonowych wykryły tworzenie się znacznej ilości drobnych pęcherzyków w miejscach naświetlanych promieniami a. Powstanie zabarwienia, powolne narastanie drobnych obszarów wypełnionych ciałem gazowem można wytłumaczyć w sposób następujący. Silna jonizacja wzbudzona przez cząstki a wewnatrz ośrodka materjalnego, zawierającego wodę w stanie dyspersji cząsteczkowej, przyczynia się do łączenia się cząsteczek w zespoły cząsteczkowe w postaci drobnych kropelek. Te drobne kropelki nadają błonie kolodjonowej żółte zabarwienie. Jednak pod wpływem dłuższego naświetlania cząsteczki wody stopniowo ulegają rozkładowi na składniki gazowe, wskutek czego obszary wypełnione początkowo przez ciecz znacznie powiększają swoje wymiary, dochodząc do wielkości dostrzegalnej w mikroskopie.

 b) Odkształcenie siatki krystalicznej. Mika również zabarwia się pod działaniem promieni a. Zabarwienie miki powstaje

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Pawłowski. Sur l'action destructive des rayons a sur les minces couches de diverses substances. — Jour. de Chim. phys., 26, 375, 1929.

w sposób nieco odmienny od zabarwienia kolodjum i celofanu. W mice dają się zauważyć silne odkształcenia w miejscach naświetlonych intensywną wiązką promieni «. Odkształcenie miki jest trwałe; silny asteryzm miejsc naświetlonych, zaznaczający się na rentgenogramach, dowodzi, iż w tej części miki zachodzi przesunięcie elementów siatki przestrzennej. Stopień zabarwienia tudzież odkształcenia zależa od natężenia źródła promieniowania a. Przy ogrzaniu do 500° C mika odbarwia się, a wraz z tem znika i odkształcenie. Te dwa skojarzone ze sobą zjawiska nasuwają przypuszczenia o prawdopodobnym przebiegu zmian w układzie krystalicznym miki. Cząstki w, wywołując wewnątrz miki silne efekty jonizacyjne, zobojętniają wiele jonów, rozmieszczonych w układzie siatkowym. Jony zobojętnione tracą więzy z siatką przestrzenną i zapełniają wolne obszary pomiędzy płaszczyznami siatki. Obecność powstałych zespołów atomów obojętnych w siatce krystalicznej miki przyczynia się do jej odkształcenia i do nadania temu bezbarwnemu przezroczystemu ciału krystalicznemu zabarwienia pomarańczowego.

c) R e k r y s t a l i z a c j a. Cienka błonka parafiny o zabarwieniu białem staje się przezroczystą pod wpływem silnego strumienia promieni α. Obserwując przez mikroskop zmiany w budowie takiej cienkiej warstewki, można się przekonać, że szkielet parafiny, utworzony z wydłużonych igieł krystalicznych, powoli znika w ośrodku ciekłym. Otrzymuje się wówczas jakgdyby roztwór koloidalny wyższych węglowodorów nasy-conych w oleju parafinowym. Z biegien, czasu w tym roztworze powstają nowe kryształy, już nie w postaci igieł, lecz mające budowę graniastych słupów. Występowanie rekrystalizacji w parafinie naświetlonej promieniami α było również wykryte zapomocą fotografij rentgenowskich.<sup>1</sup>)

Przebieg rekrystalizacji parafiny naświetlonej promieniami *a* jest bardzo złożony. Cząstka *a*, zderzając się z atomami cząsteczek węglowodorów nasyconych, a więc z atomami wodoru i węgla, oddaje im większą lub mniejszą część swojej energji. Przy tem zderzeniu atom wodoru, jako lżejszy od cząstki *a*, może nabyć tak znaczną energję, iż będzie mógł wyjść poza obszar cząsteczki, do której poprzednio należał. Rozbijanie cząsteczki parafiny może być dokonane nietylko drogą bezpośredniego działania cząstki *a* na jeden z atomów wodoru, lecz i drogą pośrednią, przez działanie sąsiednich cząsteczek silnie zjonizowanych przez promienie *a*. Stopniowy rozpad cząsteczek węglowodorów nasyconych pociąga za sobą znikanie drobnych kryształków parafiny. Formowanie się kryształów o budowie odmiennej w parafinie atakowanej przez cząstki *a* tłumaczy się tworzeniem się cząsteczek nowego związku

<sup>1)</sup> Pawłowski. Transformation de la paraffine sous l'influence des corps radioactifs. Jour. de Chim. phys., 27, 267, 1930.

chemicznego. Istotnie, ponieważ rozpad cząsteczek węglowodorów nasyconych zachodzi przez wyzwalanie się atomów wodoru z wiązań cząsteczkowych, przypuszczać należy, iż w parafinie powstaje znaczna liczba cząsteczek węglowodorów nienasyconych, które, jak wiadomo, łatwo łączą się z tlenem. Tworzą się wówczas cząsteczki kwasów tłuszczowych, które daja kryształy o budowie jednoskośnej.

Badania nad własnościami naturalnego i dezyntegracyjnego promieniowania H były wykonane w Paryskim Instytucie Radowym; zjawiska zaś, zachodzące w materji pod wpływem promieni ", były zbadane głównie w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Na zakończenie pozwalam sobie wyrazić głęboką wdzięczność Czcigodnej Pani M. Curie-Skłodowskiej, iż raczyła przyjąć mnie do grona swoich uczniów i kierować mojemi pracami wykonanemi w Instytucie Radowym. Składam serdeczne podziękowanie Wielce Szanownemu Panu Profesorowi St. Pieńkowskiemu za udzielanie ze stałą życzliwością cennych rad i wskazówek podczas prac, prowadzonych w Warszawskim Zakładzie Fizycznym. Również dziękuję Panu Dyrektorowi St. Michalskiemu za przyznanie mi dwuletniego stypendjum z Funduszu Kultury Narodowej.

Rekopis otrzymany dn. 18 września 1931.


J. Blaton.

## O dyspersji światła w otoczeniu linij kwadrupolowych.

Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien.

Zusammenfassung.

Die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel ist nur so lange gültig, als wir uns nicht in der Umgebung "dipolmässig" verbotener Linien befinden. Um eine auch in der Umgebung von Quadrupollinien gültige Dispersionsformel zu erhalten, muss man die Phasenänderung des Lichtes innerhalb des streuenden Atoms berücksichtigen. Das Problem wird wellenmechanisch behandelt und man erhält für den Brechungsindex p in der Umgebung einer Quadrupollinie:

$$p = \mathbf{I} + \frac{c^3 N}{4 \tau^3} \frac{v^2}{v_{lk}^4} \frac{g_l}{g_k} A_k^t \frac{\mathbf{I}}{v_{lk}^2 - v^2} \cong \mathbf{I} + \frac{c^3 N}{4 \tau^3} \frac{\mathbf{I}}{v_{lk}^2} \frac{g_l}{g_k} A_k^t \frac{\mathbf{I}}{v_{lk}^2 - v^2}$$

wo N die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit,  $v_{lk}$  die Frequenz der Quadrupollinie, die Frequenz des einfallenden Lichtes,  $g_l$  und die statistischen Gewichte der Zustände, zwischen denen der betrachtete Quadrupolübergang stattfindet, bedeuten.  $A_k$  ist die spontane Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand l in den Zustand k. Bekanntlich ist in der Umgebung einer Dipollinie von der Frequenz

$$p = 1 + \frac{c^3 N}{16 r^3} \frac{I}{v_{mn}^2} \frac{g_m}{g_n} \overline{f_n^m} \frac{I}{v_{mn}^2 - v^2},$$

wo  $A_n^m$  wieder die spontane Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m in den Zustand n ist. Die beiden Formeln unterscheiden sich also nur um den Faktor  $\frac{I}{2}$  Der Vergleich der Dispersionsformel mit der Erfahrung erlaubt es die von W. Prokofjew in der anomalen Dispersion gefundenen verbotenen Linien der Alkalimetalle, der Quadrupolstrahlung zuzuschreiben. Zum Schluss wird ein dem *j*-Summensatz analoger Satz für die Quadrupolstrahlung abgeleitet.

Lwow, Institut für theoretische Physik der technischen Hochschule. Eingegangen am 29. Dezember 1931.

§ 1. Wstępne rozważania falowo-optyczne.

Formulka dyspersyjna K r a m e r s a i H e i s e n b e r g a<sup>1</sup>) jest tylko wtedy ważna, kiedy nie znajdujemy się w otoczeniu linij, wzbronionych dla promieniowania dipolowego. Pochodzi to stąd, że przy jej wyprowadzaniu nie uwzględniono zmiany fazy światła wewnątrz rozpraszającego atomu. Wskutek tego, pod wpływem fali świetlnej powstaje w atomie tylko moment dipolowy. Jeżeli natomiast uwzględnimy wewnątrz atomu zmianę fazy światła, wówczas wywołuje światło jeszcze moment kwadrupolowy, który może przeważyć moment dipolowy przy zbliżeniu się częstości światła wpadającego do częstości linji kwadrupolowej atomu.

Chcąc otrzymać uogólnioną formulkę dyspersyjną, któraby była ważna także w otoczeniu linij kwadrupolowych, bierzemy za punkt wyjścia falowo-optyczne rozważania  $E s m a r c h a^2$ ).

W tym celu obieramy ośrodek dyspergujący, wypełniający półprzestrzeń  $y \ge 0$ , ograniczoną płaszczyzną xz. Przyjmujemy, że kierunek światła wpadającego jest prostopadły do płaszczyzny xz. Niechaj światło wpadające będzie monochromatyczne i linjowo spolaryzowane. Wektor elektryczny wpadającej fali świetlnej, który obieramy w kierunku osi z niechaj będzie dany przez:

$$E_{i}^{e}\left(y,t\right) = a e^{2\pi i x} \left(t - \frac{y}{z}\right)$$

Pod wpływem tej fali świetlnej zostają atomy ośrodka dyspergującego pobudzone i wysyłają fale świetlne o tej samej częstości, które nazywamy falami wtórnemi. Przez superpozycję fali wpadającej z falami wtórnemi powstaje fala załamana, którą przyjmiemy przez:

$$E'_{z}(y,t) = b e^{2\pi i v} \left(t - p \frac{y}{c}\right)$$

<sup>1</sup>) Patrz: M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg. ZS. f. Phys. 35, 565, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81, 109, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. Esmarch, Ann. d. Phys. 42, 1257, 1913; patrz także P. P. Ewald, (Münchener Diss.) Göttingen 1912; L. Natanson, Bull. int. Acad. Polon. (A) 1914, S. I. 335; 1916, S. 221; C. W. Oseen. Ann. d. Phys. 48, 1, 1915; R. Lundblad, Ann. d. Phys. 57, 183, 1918; W. Bothe, Ann. d. Phys. 64, 693, 1921.

p oznacza tutaj współczynnik załamania, który później obliczymy. Aby znaleźć fale wtórne, rozkładamy ośrodek na warstwy o grubości  $dy_0$ , równoległe do płaszczyzny xz. Obieramy na osi y punkt P(o, y, o) i rozważamy w nim wtórną falę świetlną, pochodzącą od dipolów i kwadrupolów, drgających w warstwie  $y = y_0$ . Wektor elektryczny tej fali wtórnej jest dany przez:<sup>1</sup>)

$$e_{z}^{s}dy_{0} = -2\pi ik \left(M_{z} + \frac{r}{c}B_{y}\right) Ndy_{0} e^{-ik|y-y_{0}|}$$
(1)

gdzie  $k = \frac{2\pi v}{c}$ , N oznacza ilość atomów na jednostkę objętości, a  $M_z$  jest składową z pobudzonego w atomie momentu dipolowego. Zdefinjowaną przez:

$$\frac{\mathbf{I}}{c} B_{y}^{z} = \frac{\mathbf{I}}{c} \int y_{z} \, \mathcal{J}_{z} \, d\mathbf{r}_{z} \tag{1a}$$

wielkość uważać możemy za pobudzony w atomie moment kwadrupolowy.<sup>2</sup>)  $\Im$  jest przytem wektorem gęstości prądu, zaś  $d\tau_r$  elementem objętościowym. Początkiem układu  $x_r$ ,  $y_r$ ,  $z_r$  jest środek atomu.

Przez superpozycję tych wszystkich fal wtórnych, pochodzących z poszczególnych warstw — z falą wpadającą, otrzymamy w punkcie P(o, y, o) falę załamaną. Dochodzimy w ten sposób do następującej relacji:

$$be^{-ikpy}e^{2\pi iyt} = a e^{-iky}e^{2\pi iyt} + \int e_z^s dy_o + \int_y^x e_z^s dy_o.$$
(2)

#### § 2. Rozważania kwantowe.

Chcemy teraz obliczyć  $B_{p}^{*}$ ; należy w tym celu wykonać rachunek zaburzeniowy Schrödingera dla atomu, znajdującego się pod wpływem fali świetlnej, danej przez:

$$E'_{z}(y, t) = b \sin (\omega t - k \not p y_{1} + \delta) \qquad (\omega = 2 \pi v)$$

przyczem  $\delta$  jest stałą fazową. W rachunku zaburzeniowym, wykonanym przez Schrödingera<sup>3</sup>), musimy w naszym wypadku uwzględnić zmianę fazy światła wewnątrz atomu.

<sup>1)</sup> W. Esmarch I. c.; J. Blaton, ZS. f. Phys. 69, 835, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Definicja ta momentów kwadrupolowych, opierająca się na gęstości prądu jest w ogólnym wypadku konieczna, ponieważ przez podanie rozkładu gęstości elektryczności, promieniowanie kwadrupolowe w przeciwstawieniu do promieniowania dipolowego nie jest jeszcze jednoznacznie określone.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) E. Schrödinger, l. c.

Funkcja falowa atomu zaburzonego jest w pierwszem przybliżeniu dana przez:

$$u = \psi_k e^{i \omega_k t} + \mathbf{k} (u_I e^{i (\omega_k + \omega) t + i \delta} + u_{-1} e^{i (\omega_k - \omega) t - i \delta})$$
(3)

przyczem  $\mathbf{k} = -\frac{2\pi i e}{hc} \cdot \frac{b}{k}$ ;  $\psi_k$  jest funkcją własną stanu niezaburzonego atomu, którego energją niech będzie  $E_k$ . Wówczas  $\omega_k = \frac{2\pi}{h} E_k$ ,  $u_{\pm k}$  są zaś określone przez:

$$u_{\perp I} = \frac{\hbar}{8 \pi^2 m} \sum_{l} \frac{A_{kl}}{v_{kl} \equiv v} \psi_l$$
 (3a)

 $\psi$  tworzą tu system zupełny funkcyj własnych możliwych stanów niezaburzonych atomów, zaś  $A^{\pm}$  są współczynnikami, zdefinjowanemi przez:

$$A_{kl}^{\pm} = \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_k}{\partial z} e^{\pm i k \not p y_l} d\tau_l$$
(3b)

(\*oznacza wartość zespolono-sprzężoną).  $r_{h} = \frac{E_{h} - E_{h}}{h}$ . Znając funkcję falową atomu, zaburzonego przez falę świetlną, możemy obliczyć wektor gestości prądu. Jego składowa w kierunku osi z jest dana przez: <sup>1</sup>)

$$\Im = \frac{eh}{4\pi i m} \left\{ u \frac{\partial u^*}{\partial z} - u^* \frac{\partial u}{\partial z} + h u u (e^{-i(\omega t - k \not p y_1 + \delta)} + e^{-i(\omega t - k \not p y_1 + \delta)} \right\}$$
(4)

Za *u* wstawimy wartość (3) i (3a) i kładziemy w pierwszem przybliżeniu:  $e^{\pm i k \not p y_1} = I \pm i k \not p y_r.$ 

Otrzymamy wówczas:

$$\begin{split} \mathfrak{I} &= \frac{e\,h}{4\pi\,i\,m} \cdot \frac{h}{8\,i^{2}\,m} \cdot h\left\{ \left[ \sum_{l} \frac{A_{kl}}{v_{kl}+v} \left( \psi_{l}^{*} \frac{\partial\,\psi_{k}}{\partial\,z} - \psi_{k} \frac{\partial\,\psi_{k}}{\partial\,z} \right) - \right. \\ &\left. - \sum_{l} \frac{A_{kl}}{v_{kl}-v} \left( \psi_{k}^{*} \frac{\partial\,\psi_{l}}{\partial\,z} - \psi_{l} \frac{\partial\,\psi_{k}}{\partial\,z} \right) \right] e^{-i\left(\omega\,t+\delta\right)} + \\ &\left. + \left[ \sum_{l} \frac{A_{kl}}{v_{kl}-v} \left( \psi_{l}^{*} \frac{\partial\,\psi_{k}}{\partial\,z} - \psi_{k} \frac{\partial\,\psi_{l}^{*}}{\partial\,z} \right) - \sum_{l} \frac{A_{kl}}{v_{kl}+v} \left( \psi_{l}^{*} \frac{\partial\,\psi_{l}}{\partial\,z} - \left. - \psi_{l} \frac{\partial\,\psi_{k}}{\partial\,z} \right) \right] e^{+i\left(\omega t+\delta\right)} \right\} + \frac{eh}{4^{4\pi\,im}} \cdot K \cdot \left| \psi_{k} \right|^{2} \left[ \left( 1 - i\,hpy_{l} \right) e^{-i\left(\omega t+\delta\right)} + \left( 1 + i\,hpy_{l} \right) e^{-i\left(\omega t+\delta\right)} \right]. \end{split}$$

$$(4 a)$$

1) I. Waller, ZS. f. Phys. 51, 213, 1928; J. Blaton, l. c.

Uwzględniając, że:

$$\int y_{x} |\psi_{k}|^{2} d\tau_{i} = o$$
obtrzymany dla  $B_{y}^{z} z$  (Ia) i (4a):  

$$B_{y}^{z} = \kappa \frac{h}{8\pi^{2}m} \left\{ \left[ -\sum_{i} \frac{A_{ki}^{+*}}{v_{ki} + v} \int y_{i} \mathfrak{I}_{z}^{ki} d\tau_{z} + \frac{1}{2} \frac{A_{ki}^{-*}}{v_{ki} - v} \int y_{i} \mathfrak{I}_{z}^{ik} d\tau_{z} \right] e^{-i(\omega t + \delta)} + \left[ -\sum_{i} \frac{A_{ki}^{-*}}{v_{ki} - v} \int y_{i} \mathfrak{I}_{z}^{ii} d\tau_{z} + \frac{1}{2} \frac{A_{ki}^{-*}}{v_{ki} - v} \int y_{i} \mathfrak{I}_{z}^{ik} d\tau_{z} \right] e^{+i(\omega t + \delta)} + \frac{e}{4\pi im} \cdot \kappa \left[ -i k p(y^{2})_{kk} e^{i(\omega t + \delta)} + i k p(y^{2})_{kk} e^{-i(\omega t + \delta)} \right], \quad (5)$$

przyczem:

$$(\xi\eta)_{kr} = \int \psi_k \xi_I \eta_I \psi_r^* dr_I$$

a  $\mathfrak{J}_{*}^{\mu}$  oznacza składową z gęstości prądu przy przejściu atomu niezaburzonego ze stanu  $\mu$  do stanu  $\nu$ . Ponieważ: 1)

$$\int y_{I} \, \mathbf{J}_{z}^{kl} \, d\mathbf{r}_{I} = \pi \, i \, e \, \mathbf{r}_{kl} \, (y \, z)_{kl}$$

a:

$$A_{il}^{\pm} = \frac{4^{n^2m}}{h} v_{kl} \left[ (z)_{kl} \mp i \frac{kp}{2} (yz)_{kl} \right],$$

więc otrzymamy wkońcu:

$$B_{y} = -\kappa e \, i \, k \, p \, \frac{h}{2\pi m} \left\{ \frac{2\pi^{2}m}{h} \, v^{2} \sum_{l} \frac{v_{kl}}{v_{kl}^{2} - v^{2}} | (yz)_{kl} |^{2} + \frac{2\pi^{2}m}{h} \sum_{l} v_{kl} | (yz)_{kl} |^{2} + (y^{2})_{kk} \right\} \sin(\omega t + \delta) \,.$$
(5a)

Jak to potem wykażemy w § 5, zachodzi następująca relacja:

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_{l} r_{lk} |(y z)_{lk}|^2 = (y^2 + z^2)_{kk}, \qquad (6)$$

wskutek czego otrzymamy:

$$B_{y}^{i} = -\frac{e^{2}}{c m} \oint \left\{ \frac{2 \pi^{2} m}{h} v^{2} \sum_{l} \frac{1_{kl}}{v_{kl}^{2} - v^{2}} |(yz)_{kl}|^{2} + \frac{1}{4} (3 y^{2} - z^{2})_{kk} \right\} E_{r}^{i} (y_{o}, l).$$
(5b)

4) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. 61, 338, 1930.

Zauważamy jeszcze, że pobudzony w atomie moment dipolowy jest dany przez:

$$M_{x} = -\frac{2}{h} \frac{e^{2}}{l} \sum_{l} \frac{\mathbf{v}_{kl}}{\mathbf{v}_{kl}^{2} - \nu^{2}} |(z)_{kl}|^{2} E_{z}^{*}(\mathbf{y}_{o}, l).$$
(5c)

§ 3. Współczynnik załamania.

Przejdziemy teraz do obliczenia współczynnika załamania p. W tym celu wstawiamy wyniki ostatniego rozdziału (5b) i (5c) w (1) i otrzymujemy:

$$e_{z}^{s}(y, t) dy_{o} = i k c_{I} E_{z}'(y_{o}, t) e^{-i k |y-y_{o}|} dy_{o}$$
(7)

przyczem:

$$c_{I} = \frac{4 \pi e^{2}}{h} \cdot \Sigma \frac{v_{kl}}{v_{kl}^{2} - v^{2}} |(z)_{kl}|^{2} + \frac{2 \pi e^{2}}{c^{2} m} \oint \left[ \frac{2 \pi^{2} m}{h} v^{2} \sum_{l} \frac{v_{kl}}{v_{kl}^{2} - v^{2}} |(y z)_{kl}|^{2} + \frac{1}{4} (3 y^{2} - z^{2})_{kk} \right].$$
(7a)

Równanie (2) brzmi wówczas:

$$b e^{-ikpy} = a e^{-iky} + ikc_1 b N \left\{ \int_{\bullet}^{y} e^{-ikpy_o} e^{-ik(y-y_o)} dy_o + \int_{y}^{\infty} e^{-ikpy_o} e^{ik(y-y_o)} dy_o \right\}.$$
(2a)

Po wykonaniu całkowania otrzymamy:

$$b \, e^{-i\,k\,p\,y} = a \, e^{-i\,k\,y} + c_I \, b \, N \left\{ \frac{I}{p-I} \, e^{-i\,k\,y} \, \frac{2}{p^2-I} \, e^{-i\,k\,p\,y} \right\}.$$
(2b)

Równanie to da się tylko wówczas spełnić, jeżeli:

$$I = -c_1 N \frac{2}{p^2 - I}, \ a = b \frac{c_1 N}{p - I}$$

a więc, gdy:

$$b = \frac{2}{p+1}a$$

i:

$$p^{2} - I = \frac{0 \pi I v v}{h} \sum_{l} \frac{\gamma_{lk}}{v_{lk}^{2} - v^{2}} |(z)_{lk}|^{2} + \frac{8 \pi N e^{2}}{h} \frac{\phi_{lk}}{4} \sum_{l} \frac{v_{lk}}{v_{lk}^{2} - v^{2}} |(yz)_{lk}|^{2} - \frac{\pi N e^{2}}{m c^{2}} \phi (3y^{2} - z^{2})_{kk}.$$
(8)

(8) uważać możemy za uogólnioną formułkę dyspersyjną, jest ona bowiem także ważna w otoczeniu linij kwadrupolowych.

Otrzymaną wyżej formułkę dyspersyjną chcemy dyskutować w otoczeniu linji kwadrupolowej. Możemy wówczas zaniedbać w (8) człon pierwszy i trzeci, uwzględniając natomiast w drugim tylko te składniki pod sumą, które odnoszą się do częstości  $v_{lk}$ , rozważanej przez nas linji kwadrupolowej. Ponieważ p jest mało różne od jedności, wobec tego otrzymamy:

$$\frac{p^2 - I}{p} \cong 2 \ (p - I) \cong \frac{8 \pi N e^2}{h} \frac{k^2}{4} \frac{v_{lk}}{v_{lk}^2 - v^2} \frac{z}{\mu} | (y z)_{k, l \mu} |^2, \quad (8a)$$

przyczem sumowanie po  $\mu$  odnosi się do stanów zwyrodniałych, należących do wartości własnej energji  $E_i$ . Jeżeli stan k jest także stanem wielokrotnym, wówczas należy wziąć średnią w ten sposób, że sumujemy po wszystkich zwyrodniałych stanach k (sumowanie to oznaczymy wskaźnikiem  $\mu'$ ), dzieląc potem przez wagę statystyczną  $g_k$  stanu wyjściowego. Otrzymujemy w ten sposób:

$$p = I = \frac{\pi N e^2}{h} k^2 \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} \frac{I}{g} \sum_{\mu \mu' + (y z)_{l\mu'}, k_{\mu'}} |^2.$$
(9)

Wygodniejszem jest wyrażenie współczynnika załamania przez prawdopodobieństwa przejść kwantowych  $A_k^l$ , aniżeli przez elementy macierzy (y z). Jak wiadomo jest: <sup>1</sup>)

$$A^{l} = \frac{I}{h v_{lk} g_{l}} \sum_{\mu} \left( E^{l, \mu}_{k, \mu-2} + E^{l, \mu}_{k, \mu-1} + E^{l, \mu}_{k, \mu} + E^{l, \mu}_{k, \mu+1} + E^{l, \mu}_{k, \mu+2} \right)$$

jeżeli  $E_{k\mu'}^{l\mu}$  oznaczają natężenia poszczególnych przejść przy efekcie Z e e m a n a. Ponieważ według R u b i n o w i c z a<sup>2</sup>) także dla promieniowania kwadrupolowego jest ważne twierdzenie sumowe:

$$\sum_{\mu} E_{k,\mu-2}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu-1}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu+1}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu+2}^{l,\mu}$$

więc możemy napisać:

$$A_{k}^{l} = \frac{5}{h \, v_{lk} g_{l}} \sum_{\mu} E_{k,\mu-1}^{l,\mu} = \frac{5}{h \, v_{lk} g_{l}} \sum_{\mu} E_{k,\mu+1}^{l,\mu}$$

Elementy macierzy  $(y z)_{l \mid u, k \mid u'}$  możemy w następujący sposób wyrazić:

$$(y z)_{i \mu, k \mu'} = \frac{1}{2i} \left\{ \left[ z (x + i y) \right]_{i \mu, k \mu'} - \left[ z (x - i y) \right]_{i \mu, k \mu'} \right\}$$

<sup>1)</sup> Handbuch d. Phys. t. XXIII, Berlin 1926.

<sup>2)</sup> A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. 61, 338, 1930.

Obieramy teraz funkcje własne tak, jak przy efekcie Zeemana, w wypadku, gdy oś z jest kierunkiem pola magnetycznego. Wówczas  $\mu$  i  $\mu$ ' odpowiadają magnetycznym liczbom kwantowym stanu początkowego i końcowego atomu, a macierze [z (x+iy)] i [z (x-iy)] przejściom  $\mu \rightarrow \mu - I$ , względnie  $\mu \rightarrow \mu + I$ . Ponieważ przejścia te wykluczają się wzajemnie, więc otrzymamy:

 $\sum_{\mu\mu'} |\langle yz \rangle_{\mu\mu', \mu\mu'}|^2 = \left[ \frac{x}{4} \left\{ \sum_{\mu\mu'} \left[ z \left( x + i y \right) \right]_{\mu', \mu\mu'} |^2 + \sum_{\mu\mu'} \left[ z \left( x - i y \right) \right]_{\mu} \right\} \right\}$ Ponieważ jednak: <sup>1</sup>)

$$\sum_{\mu\mu'} [z(x+iy)]_{\mu\mu,\ k\mu'}|^{z} = \frac{z}{3\gamma} \sum_{\mu} E_{k,\ \mu-1}^{l,\ \mu}$$

a:

$$\sum_{\mu,\mu'} [z (x - i \gamma)]_{\mu, k\mu'}^{2} = \frac{1}{3\gamma} \sum_{\mu} E_{k, \mu+1}^{l, \mu'}$$

przyczem  $\gamma = \frac{8 \pi^6 e^2 r_{lk}^0}{r_5 c^5}$ , otrzymamy więc wkońcu:

$$\sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu\mu,\ \mu\mu'}|^2 = \frac{c^3 h g_l}{16 n^6 e^2 v_{lk}^5} A_k^l.^2$$
(10)

Możemy więc (9) napisać w następującej postaci:

$$p - I = \frac{c^3 N}{4 \pi^3} \frac{v^2}{v_{lk}^4} \frac{g_i}{g_k} A_k^l \frac{I}{v_{lk}^2 - v^2}.$$
 (9a)

Uprościmy dalej powyższe wyrażenie, kładąc w liczniku formułki (9a) w pierwszem przybliżeniu  $r = r_{lk}$ ; otrzymamy wówczas:

$$p - I = \frac{c^3 N}{4 \pi^3} \frac{I}{r_{lk}^2} \frac{g_l}{g_k} A_k^l \frac{I}{r_{lk}^2 - r^2}.$$
 (II)

Porównajmy nasz wynik z formułką dyspersyjną w otoczeniu linji dipolowej o częstości  $v_{mn}$ . Jak wiadomo współczynnik załamania wyraża się wówczas przez:

$$\dot{p} - I = \frac{c^3 N}{I6 \pi^3} \frac{I}{r_{mn}^2} \frac{g_m}{g_n} \overline{A_n^m} \frac{I}{r_{mn}^2 - r^2},$$
 (12)

²) W wypadku  $E_l > E_k$  do którego się też poniższa dyskusja odnosi. Dla  $E_l < E_k$  otrzymuje się analogicznie:

$$\sum_{\mu \mid \mu'} |(y \mid z)_{l} \mu_{r-k} \mu'|^{\theta} = \frac{c^{\theta} h g_{k}}{I 6 \pi e^{2 - r \frac{\delta}{kl}}} A_{l}^{k}.$$

(Przypisek przy korekcie).

<sup>1)</sup> A. Rubinowicz, l. c.

gdzie  $A_{\parallel}^{m}$  oznacza prawdopodobieństwo przejścia dipolowego, przy którem linja o częstości  $v_{mn}$  zostaje wypromieniowana. Obie formulki

są zupełnie podobnie zbudowane i różnią się tylko o czynnik  $\frac{1}{4}$ .

### § 4. Porównanie powyższych wyników z badaniami doświadczalnemi

Otrzymane przez nas rezultaty można porównać z wynikami doświadczalnemi. Chcemy zbadać, czy wzbronione linje metali alkalicznych, obserwowane przez Prokofjewa<sup>1</sup>) w anomalnej dyspersji można przypisać promieniowaniu kwadrupolowemu. Jeżeli linje te są linjami kwadrupolowemi, to prawdopodobieństwa przejść, przy których one zostają wypromieniowane, są czterokrotnie mniejsze, niż podane przez Prokofjewa, jak to wynika z formułek (11) i (12). Względne prawdopodobieństwa dla tych przejść kwadrupolowych u metali alkalicznych zostały teoretycznie obliczone przez Stevensona.<sup>2</sup>) Stevenson jednak nie liczy wprost względnych prawdopodobieństw przejść, lecz względne natężenia w absorpcji. Przeliczenie jest zupełnie proste, mianowicie:<sup>3</sup>)

$$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}} = \frac{5}{3} \frac{\lambda_{1s-3d}^2}{\lambda_{1s-2p}^2} \frac{A_{1s}^{3d}}{\frac{1}{2}}$$

przyczem  $I_{I_s \ 3d}$  i  $I_{I_s \ 2p}$  oznaczają natężenia linij w absorpcji przy przejściu kwadrupolowem ze stanu 3d do stanu Is, względnie przy przejściu dipolowem ze stanu 2p do stanu Is,  $\lambda$  jest długością fali, wypromieniowanej przy odpowiedniem przejściu. Jeżeli przez  $\mathcal{L}_p$ oznaczymy względne prawdopodobieństwa przejść, podane przez P r ok ofjewa, wówczas mamy:

$$\frac{I_{1s-34}}{I_{1s-2p}} = \frac{5}{12} \frac{\lambda_{1s-34}^2}{\lambda_{1s-2p}^2} L_p$$

Wyniki dla Na, K i Rb są poniżej podane w tabelce:

$\frac{I_{1s}-3d}{I_{1s}-2p}$	Pierwiastek	Na	K	Rb
teoretycznie według	Stevensona	2,0.10 <sup>-6</sup>	1,5.10 <sup>-6</sup>	2,1.10 <sup>-6</sup>
eksperymentalnie wed	ug Prokofjew a	0,6.10 -6	0,9.10 <sup>-6</sup>	2,10 <sup>-6</sup>

1) W. Prokofjew, ZS. f. Phys. 57, 387, 1929.

<sup>2</sup>) A. F. Stevenson, Roy. Soc. Proc. London (A) 128, 591, 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) A. F. Stevenson, l. c.

Znaczna rozbieżność wyników teoretycznych i eksperymentalnych dla sodu da się może tem wytłumaczyć, że według Prokofjewa pomiary jego dla sodu były bardzo niedokładne. Pozatem zgodność między teorją a doświadczeniem jest dość zadowalająca. Możemy przeto obserwowane przez Prokofjewa linje uważać za czyste linje kwadrupolowe, ponieważ, gdyby wymuszone promieniowanie dipolowe brało w tych przejściach udział, (naskutek międzyatomowych pól elektrycznych) wówczas natężenia musiałyby być większe, niż obliczone teoretycznie dla promieniowania kwadrupolowego. Odpowiednio do tego należy przypuszczać, że linje "wzbronione" metali alkalicznych, obserwowane w podobnych warunkach przez Datta<sup>1</sup>), potem przez Sowerba i Barrata<sup>2</sup>) w absorpcji są również linjami kwadrupolowemi. W ogólności jednak zależeć to będzie od warunków doświadczalnych, czy jakąś linję "wzbronioną" należy przypisać wymuszonemu promieniowaniu dipolowemu, czy też promieniowaniu kwadrupolowemu. Ostateczne rozstrzygnięcie daje wtedy dopiero efekt Zeemana poprzeczny.

Na koniec chcemy jeszcze wyprowadzić odpowiednik do twierdzenia o *f*-sumach<sup>3</sup>) dla promieniowania kwadrupolowego. Przy tej sposobności potwierdzimy jeszcze relację (6). W tym celu wyjdziemy z relacyj przemienności, stanowiących naczelny postulat mechaniki kwantowej:

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i} I \tag{13a}$$

$$p_y y - y p_y = \frac{h}{2\pi i} I . \tag{13b}$$

Mnożymy (13a) z lewej i prawej strony przez y, zaś (13b) z lewej i prawej strony przez x i dodajemy otrzymane w ten sposób równania; otrzymamy wówczas:

$$(y p_x + x p_y) (x y) - (x y) (y p_x + x p_y) = \frac{h}{2\pi i} (x^2 + y^2).$$

Tworzymy elementy, leżące na przekątni tej macierzy:

$$\sum_{l} (y \, p_x + x \, p_y)_{kl} \, (x \, y)_{lk} - \sum_{l} (x \, y)_{kl} \, (y \, p_z + x \, p_y)_{lk} = \frac{h}{2\pi i} \, (x^2 + y^2)_{kk};$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) S. Datta, Roy. Soc. Proc. London (A) 101, 539, 1922.

<sup>2)</sup> A. L. M. Sowerby i S. Barrat, Roy. Soc. Proc. London (A) 110, 190, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Porówn. W. Thomas, Die Naturwissensch. 13, 627, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. 33, 408, 1925; F. Reiche i W. Thomas, ZS. f. Phys. 34, 510, 1925; F. London, ZS. f. Phys. 39, 322, 1926; F. Reiche, ZS. f. Phys. 53, 168, 1929.

upraszczamy jeszcze lewą stronę tego równania; ponieważ:

$$(y p_x)_{kl} = \sum_{n} (y)_{kn} (p_x)_{nl} = m \ 2 \ \pi \ i \ \sum_{n} (y)_{kn} \ v_{nl} (x)_{nl}$$

i

$$(x \, p_y)_{kl} = \sum_{n} (p_y)_{kn} (x)_{nl} = m \, 2 \, \pi \, i \, \sum_{n} (y)_{kn} \, \mathbf{v}_{kn} (x)_{nl}$$

więc:

$$(yp_x + xp_y)_{kl} = m \ 2 \ \pi \ i \ r_{kl} \ (xy)_{kl}$$

Ponieważ  $(xy)_{kl} = (xy)_{kl}^* i v_{kl} = -v_{lk}$ , to otrzymamy ostatecznie:

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_{l} |\mathbf{v}_{lk}| (xy)_{lk}|^2 = (x^2 + y^2)_{kk}.$$
 (14)

To samo jest oczywiście ważne dla elementów macierzy (xz) i (yz). Udowodniliśmy tem samem relację (6). Widać odrazu, że:

$$\frac{g_{n^{2}} m}{h} \sum_{l} v_{lk} \left\{ |(xy)_{lk}|^{2} + |(xz)_{lk}|^{2} + |(yz)_{lk}|^{2} \right\} = 2 (r^{2})_{kk}$$

O ile stan k jest wielokrotny i posiada wagę statystyczną  $g_k$ , to wykonamy jeszcze sumowanie po tych stanach zwyrodniałych.

Ponieważ jednak:

$$\sum_{\mu\mu'} |(xy)_{\mu\mu, k\mu'}|^2 = \sum_{\mu\mu'} |(xz)_{\mu, k\mu'}|^2 = \sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu\mu, k\mu'}|^2$$

znajdujemy więc:

$$\frac{8\pi^2m}{\hbar}\sum_{l} \mathbf{v}_{lk} \sum_{\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu}'} (\boldsymbol{\gamma}^{z})_{l\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{k}\boldsymbol{\mu}'} = \frac{2}{3} g_{k} (\boldsymbol{\gamma}^{2})_{kk}.$$

Przekształcimy jeszcze ten wzór, uwzględniając (10):

$$\frac{I}{4} \frac{c^{5}m}{\pi^{4}c^{2}} \sum_{l} \frac{g_{l}}{g_{k}} \frac{A_{k}^{l}}{v_{lk}^{4}} = \frac{I}{3} (r^{2})_{kk}. *)$$
(15)

Wielkość:

$$x = \frac{I}{4} \frac{c^{5}m}{\pi^{4}e^{2}} \frac{I}{p_{lk}^{4} (\overline{y^{9}})_{kk}} \frac{g_{l}}{g_{k}} A_{k}^{l} {}^{2})$$
(16)

\*) Po uwzględnieniu członów odpowiadających  $E_l \ < E_k$ wzór ten przyjmuje następującą postać:

$$\frac{1}{4} \frac{c^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_{l} \frac{g_l}{g_k} \frac{A_k^l}{v_{lk}^4} = \frac{1}{4} \frac{c^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_{l=1}^{l} \frac{1}{3} (r^2)_{kk}$$
$$E_l \ge E_k \qquad E_l \le E_k$$

(Przypisek przy korekcie).

<sup>2</sup>) przyczem 
$$\overline{(y^2)}_{kk} = \frac{1}{g_k} \sum_{\nu} (y^2)_{k\nu} \downarrow_{\nu} = \frac{1}{3} (y^2)_{kk}$$

uważać możemy w klasycznej teorji dyspersji za ilość elektronów w atomie, biorących udział w kwadrupolowem drganiu własnem o częstości  $r_{Ik}$ <sup>1</sup>). Otrzymaliśmy w ten sposób związek z klasyczną formułką dyspersyjną Segrė<sup>2</sup>) dla kwadrupolów; brzmi ona:

$$p - I = \pi \frac{r^2}{c^2} \frac{\Re e^2 y_o^2}{m (v_o^2 - v^2)}$$
(17)

gdzie  $\Re$  oznacza ilość atomów na jednostkę objętości w klasycznej teorji, a  $r_0$  częstość drgań własnych kwadrupolów.  $y_0$  jest odległością dwóch dipolów, które drgają do siebie równolegle, ale z przeciwną fazą. Takie dwa dipole przedstawiają model kwadrupolu. Związek między (9a) i (17) za pośrednictwem (16) jest odrazu widoczny jeżeli podstawimy  $\Re = xN$  i  $y_0^2 = (y^2)_{kk}$ .

Na koniec chcemy jeszcze obliczyć  $(r^2)_{kk}$  dla wodoru. Musimy w tym celu wykonać tylko całkowanie po części radjalnej funkcyj własnych Schrödingera. Jeżeli stan k jest scharakteryzowany przez główną liczbę kwantową l i azymutalną liczbę kwantową n, to otrzymamy:

$$(r^{2})_{kk} = \left(\frac{2}{la_{0}}\right)^{3} \frac{1}{2l} \frac{(l-n-1)!}{[(l+n)!]^{3}} \left(\frac{2}{la_{0}}\right)^{2n} \int_{0}^{\infty} r_{1}^{2n+4} e^{-\frac{2r_{1}}{la_{0}}} \left(L_{n+l}^{2n+1}\left(r_{1}-\frac{2}{la_{0}}\right)\right)^{2} dr_{1}$$

przyczem  $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$  oznacza "promień" pierwszego koła B o h r a zaś  $L_{n+1}^{2n+1}$  oznacza (2n+1)-szą pochodną (n+l)-tego wielomianu Laguerra. Przez wprowadzenie nowej zmiennej  $\varrho = r_1 \frac{2}{la_n}$  otrzymamy:

$$(r^{2})_{kk} = \frac{I}{2!} \frac{(l-n-I)!}{[(l+n)!]^{3}} \left(\frac{la_{0}}{2}\right)^{2} \int_{0}^{\infty} \varrho^{2n+I} e^{-\frac{Q}{2n+I}} \left(L_{n+I}^{2n+I}(\varrho)\right)^{2} d\varrho.$$

Sposób rozwiązania dla tej całki podał Schrödinger<sup>3</sup>). Ostatecznie, otrzymuje się:

$$(r^2)_{kk} = \frac{l^2}{2} \left\{ 5 \, l^2 + I - 3 \, n \, (n+I) \right\} a_0^2.$$

Pracę niniejszą wykonałem pod kierownictwem P. Prof. A. R u b in o w i c z a, któremu pragnę wyrazić tą drogą serdeczne podziękowanie

<sup>1)</sup> Porówn. R. Ladenburg i F. Reiche: Die Naturwissensch. 11, 584, 1923.

<sup>2)</sup> E. Segre. Nuovo Cim. Anno VIII. N2, p. 3. 1931.

<sup>3)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 80, 437, 1926.

za interesowanie się nią, oraz za cenne wskazówki, których mi w ciągu pracy udzielał.

Składam też podziękowanie Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za umożliwienie mi wykonania pracy przez udzielenie stypendjum.

Lwów, Zakład Fizyki Teoretycznej przy Politechnice Lwowskiej, w grudniu 1931 r.

Rękopis otrzymany dn. 29 grudnia 1931.



Stefan de Walden.

### O triboluminescencji w parze rtęci.<sup>1</sup>)

Zur Kenntnis der Triboluminescenz im Quecksilberdampf.<sup>2</sup>)

Zusammenfassung.

Die Luminescenz von Quecksilbertröpfen, die im gasfreien Raum längs der Gefässwänden herabrollen, ist seit langem bekannt. Dieselbe ist durch elektrische Entladungen hervorgerufen, die zwischen Quecksilbertröpfen und Gefässwand entstehen. Duffieux (Anm. 3, S. 226) hat neuerdings diese Triboluminescenz (im Temperaturbereich  $10^{0}-200^{0}$  C), sowie die damit zusammenhängende Erscheinung der Triboelektrizität genauer studiert. Die vorliegende Arbeit schliesst sich an die Untersuchung Duffieux's an und hat die Erforschung des Luminescenzspektrums in Abhängigkeit von der Temperatur zum Zweck.

Die Triboluminescenz wurde in kleinen cylindrischen Gefässen aus gewöhnlichem Glas, Pyrex-Glas und geschmolzenem Quarz erregt. Jedes Gefäss wurde unter Hochvakuum längere Zeit stark elektrisch geheizt um die s. g. Wasserhaut zu entfernen. Dann wurde etwas Quecksilber hineindestilliert und das Gefäss zugeschmolzen. Die Reinigkeit des Gefässes, sowie die Güte des Vakuums, wurden mittels elektrodenloser Entladung kontrolliert. Zum Erregen der Triboluminescenz wurde das Gefäss samt dem elektrischen Ofen mittels eines einfachen Mechanismus in gerader Linie hin und her geschwenkt. Der Ofen war mit einem Quarzfensterchen versehen, sodass das Luminescenzspektrum bei gewünschter Temperatur ohne weiteres aufgenommen werden konnte.

Die Beobachtungen haben gezeigt, dass das Material des Gefässes für das Luminescenzspektrum ohne Belang ist. Ensteht die Luminescenz überhaupt, so ist deren Charakter durch die Temperatur bzw. Dampfdichte eindeutig bestimmt. Dies wird vom Standpunkt der von C o e h n und seinen Mitarbeitern (Anm. 3, S. 229 u. I S. 230) entwickelten Kontakt-

<sup>1)</sup> Praca referowana na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu, wrzesień 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vorgetragen auf der V Tagung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft in Poznań, Sept. 1930.

theorie der Triboelektrizität verständlich, wenn man annimt, dass die Triboluminescenz eine Entladung darstellt, welche bei gegebener Dampfdichte durch die niedrigste Spannung hervorgerufen wird. Die Luminescenz tritt auf, wenn die bei Loslösung eines Quecksilbertropfens von der Gefässwand enstehende Spannung dieser Minimalspannung mindestens gleichkommt.

Es wurde festgestellt, dass im Fall des Quecksilbers für jedes Gefässmaterial eine kritische Temperatur T existiert, oberhalb welcher keine Triboluminescenz möglich ist. Für gewöhnliches Glas wurde T zu  $130^{0}$ —  $150^{0}$  C bestimmt, für Pyrex ca  $210^{0}$  C, für Quarzglas etwas über  $400^{0}$  C. Das Aussetzen der Luminescenz oberhalb dieser Temperaturen ist wahrscheinlich mehr auf die Abnahme der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Gefässwand und Quecksilbertropfen zurückzuführen, als auf die Zunahme der Leitfähigkeit der Oberfläche, die der Ausbildung starker elektrischer Felder entgegenwirkt.

Bei Zimmertemperatur lassen sich nur hohe Elektrisierungen des ganzen Gefässes und kleine Fünkchen an der inneren Seite beobachten. Es wurden Versuche angestellt, das Spektrum dieser Fünkchen zu photographieren; dieselben führten leider nicht zum Ziel infolge viel zu kleiner Lichtintensität, es wurde aber bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass nach einigen Stunden Erregung die Fünkchen immer schwächer werden oder sogar gänzlich verschwinden. Eine Pause von 1-2 Stunden lässt die Fünkchen wieder aufleuchten. Diese recht irreguläre "Ermüdung" der Triboelektrisierung ist schwer zu deuten.

Bei Zunahme der Temperatur bis etwa  $40^{0}-50^{0}$  C verschwindet die Elektrisierung auf der Aussenseite sowie die Fünkchen im Innern des Gefässes und die Entladung wird kontinuierlich. Das Luminescenzlicht dieser Entladung wurde im Temperaturbereich  $90^{0}-400^{0}$  C spektrographisch analysiert.

Anfänglich ist nur das Linienspektrum nachweisbar. Bei etwa  $115^{0}C$  erscheinen die ersten Andeutungen von Bandenspektren, die mit wachsender Temperatur und Dichte des Quecksilberdampfes immer stärker werden.

In dem Linienspektrum wurden hauptsächlich Linien des Bogenspektrums von Hg gefunden, die niedrigen Spektraltermen entsprechen (s. Tab. 1). Bei 200<sup>0</sup>—300<sup>0</sup> C wurden ausserdem, unerwarteterweise, einige Linien gefunden (s. Tab. II), die, mindestens teilweise () 2848, 2260, 2225 Å), zum ersten Funkenspektrum des Hg gehören.

In Tab. II sind diese Linien mit dem Funkenspektrum des Hg bei elektrodenloser Entladung nach L. u. E. Bloch (Anm. 1. S. 234) zusammengestellt. Die fett gedruckten Zahlen beziehen sich auf Linien, deren Identifizierung sichergestellt zu sein scheint. Bei steigender Temperatur beobachtet man stetige Intensitätsabnahme der zum Singulettsystem gehörigen Linien ( $\lambda$  5791, 4916, 4347, 4108, 3906 Å).

Innerhalb einzelner Serien (z. B.  $2^{3}P_{I} - m^{3}S_{I}$ ) macht sich gleicherweise die Abnahme der Intensität bei höheren Gliedern bemerkbar.

Das im sichtbaren gelegene Triplett ( $\lambda$  5461, 4358, 4047 Å) wird bedeutend stärker, die Resonanzlinie 2536,7 Å dagegen bedeutend schwächer. Die starke Abnahme der Intensität der Resonanzlinie lässt sich kaum durch die Reabsorption im dichten Dampf erklären; es ist vielmehr anzunehmen, dass statt der unmittelbaren Rückkehr des Elektrons zur Grundbahn nach dem Schema  $2^{3}P_{1} \rightarrow I^{1}S_{0}$  kompliziertere Processe stattfinden, wobei die unelastischen Stösse zur Emission kontinuierlicher Banden Anlass geben.

Das Bandenspektrum enthält die im Fluorescenzlicht wohlbekannten Banden. Mit steigender Dampfdichte werden sie immer stärker und breiter und bilden schliesslich eine ununterbrochene Bande auf der langwelligen Seite von der Resonanzlinie 2537 Å.

Es gelang ausserdem bei höheren Temperaturen (über 200<sup>0</sup> C) die kurzwellige von Steubing (Anm. I S. 235) im Fluorescenzlicht entdeckte Bande (bei  $\lambda$  2345 Å) zu erhalten. Ihre Gesamtintensität wächst mit wachsender Damfdichte, die Reichweite aber an der kurzwelligen Seite wird dabei kleiner. Ähnliche Verhältnisse sind im Fluorescenzlicht von Niewodniczański (Anm. 2 S. 235) beobachtet und gedeutet worden.

Im Zusammenhang mit der Kontrolle der Reinigkeit der Gefässe und des Quecksilbers wurden zahlreiche Versuche über elektrodenlose Erregung des Quecksilberdampfes ausgeführt.

Das bei dieser Erregung entstehende Spektrum besteht bei niedrigen Temperaturen aus einer Reihe Bogen- und Funkenlinien; die letzteren verschwinden in der Nähe von  $100^{\circ}C$ ; oberhalb dieser Temperatur treten allmählig kontinuierliche Banden auf.

Das Spektrum oberhalb 100° C ist dem der Triboluminescenz sehr ähnlich, besitzt aber keine Funkenlinien (z. B.  $\lambda$  2848 Å).

Bemerkenswert ist dabei auch das Auftreten der kurzwelligen (Steubing'schen) Bande; sie scheint bisher bei dieser Art Erregung nicht beobachtet worden zu sein.

Herrn Prof. Dr. W. Dziewulski bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine unermüdliche Hilfebereitschaft zum wärmsten Dank verpflichtet. Ebenso herzlich danke ich Herrn Dr. H. Niewodniczański für seine dauernde Anteilnahme und wertvolle Ratschläge.

Physikalisches Institut der Universität, Wilno, Polen.

Eingegangen am 15. Januar 1932.

I. W s t ę p. Świecenie powstające przy wstrząsaniu rtęci w szklanem naczyniu wypróżnionem jest zjawiskiem spostrzeżonem bardzo dawno. Poraz pierwszy zaobserwował je przypadkowo Jean Picard już w roku 1675<sup>1</sup>). Zauważył on mianowicie, przenosząc ciemnym korytarzem barometr rtęciowy, występowanie słabego, migocącego świecenia w próżni Torricelli'ego w pobliżu kołyszącego się menisku rtęci.

We współczesnej praktyce laboratoryjnej luminescencję omawianego rodzaju obserwujemy bardzo często np. w rtęciowych lampach lub rtęciowych pompach dyfuzyjnych, gdy krople rtęci przebiegają po gorących ściankach wypróżnionych naczyń. Na to zjawisko zwraca uwagę w swych pracach szereg badaczy<sup>2</sup>), zaś obszerniejszą pracę poświęcił mu niedawno Duffieux<sup>3</sup>). Obserwacje jego dotyczyły głównie zmian tej luminescencji w zależności od temperatury (w zakresie 10<sup>0</sup>-200<sup>0</sup> C) pod względem barwy, kształtów, intensywności świecenia. W niniejszej pracy starano się uzupełnić obserwacje Duffieux przez zbadanie triboluminescencji pod względem widmowym. Było rzecza ciekawa, w jakim stopniu ewolucja jej widma w zależności od temperatury będzie odpowiadała ewolucji widma rtęci wzbudzanej na innych drogach Chodzilo przytem także o rozszerzenie obserwacyj na zakres temperatur od 200° C wzwyż ze względu na występowanie w tych warunkach widma pasmowego rteci, bedacego w ostatnich latach przedmiotem wielu prac i dyskusvj. W trakcie pracy nasunęla się również możność dokonania pewnych spostrzeżeń dotyczących mechanizmu samej elektryzacji, będacej przyczyną występowania luminescencji, jej zależności od podłoża elektrvzującego, od obecności obcych gazów i t. d.

2. Przygotowywanie naczyń próżniowych. Natura badanego zjawiska, opierającego się na efekcie elektryzacji kontaktowej, wymagała zapewnienia jak najdoskonalszej czystości powierzchni naczyń.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zob. Andrews W. S., The first electrically lighted vacuum tube. Gen. El. Review 19, 414, 1916.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Kowalski J., Phys. ZS. 15, 249, 1914; Franck u. Grotrian, ZS. f. Phys. 4, <sup>8</sup>9, 1921; Rasetti, Atti Lincei 1, 223, 1925.

<sup>3)</sup> Duffieux C. R. 184. 1434, 1927; Journ. de Phys. et Rad. 9. 61, 1928.

w których się rtęć elektryzowala, jak również i samej rtęci. W związku z tem naczynie, w którem zamierzano triboluminescencję obserwować, uprzednio starannie myte, po przyłączeniu do aparatury próżniowej wygrzewano pod próżnią w ciągu  $1^{1/2}-2$  dób w temperaturze tak wysokiej, na jaką tylko pozwalał materjał naczynia, w celu usunięcia wszelkich śladów pary wodnej i ewentualnie innych gazów zaadsorbowanych na ściankach. Do przygotowanego w ten sposób naczynia wdestylowywano pod próżnią rtęć (używano najczystszej rtęci f. Schering-Kahlbaum).

Próżnię wytwarzano różnemi zespołami pomp dyfuzyjnych; ponadto dla polepszenia próżni<sup>1</sup>) przed ostatecznem odtopieniem naczynia doprowadzono rtęć, już w niem znajdującą się do silnego wrzenia, powodując przez to destylację powrotną rtęci w trakcie której naczynie odtapiano.

Stan próżni wykonanych w ten sposób naczyń próżniowych i ich czystości kontrolowano zapomocą badania widma silnych wyładowań bezelektrodowych, wzbudzanych w ich wnętrzu<sup>2</sup>).

3. Wytwarzanie triboluminescencji. Do wytwarzania triboluminescencji zastosowano początkowo sposób użyty przez Duffieux<sup>3</sup>). Rtęć znajdowała się w szklanej kuli wprowadzanej w szybki ruch obrotowy. Kulę ogrzewano przez częściowe jej zanurzenie w kąpieli lub przez umieszczenie jej w piecyku elektrycznym. Powstawała jednak przy tem trudność utrzymania stałej temperatury we wszystkich częściach naczynia; rtęć zawsze częściowo destylowała, prężność pary była zupełnie nieokreślona. Skłoniło to do zastosowania innej metody.

Naczynie mające kształt cylinderka o średnicy około 25 mm i długości ok. 60 mm, zawierające kilkanaście gramów rtęci umieszczano w zamkniętym cylindrycznym piecyku elektrycznym, zaopatrzonym z jednej strony w okienko kwarcowe. Długość piecyka przekraczała przeszło dwukrotnie długość naczynia dla zabezpieczenia jednostajności temperatury w jego wnętrzu. Naczynie razem z piecykiem wprawiano zapomocą prostego mechanizmu korbowodowego w szybki ruch drgający wzdłuż jego osi. Rtęć szarpana silnie w przeciwnych kierunkach przelewała się ustawicznie wewnątrz naczynia wytwarzając potrzebne świecenie.

<sup>1)</sup> Por. np. Pringsheim u. Terenin, ZS. f. Phys. 47. 330, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Już po zakończeniu pracy, niektóre z tych naczyń zostały uprzejmie zbadane przez p. dr. H. Niewodniczańskiegozapomocą oscylacyj krótkofalowych; nie wykazały one przytem żadnych zanieczyszczeń.

 $<sup>^3)</sup>$  L. c.

Ponieważ amplituda wahań piecyka była niewielka (około 7 cm), obraz świecącego w niem naczyńka można było łatwo zogniskować przy pomocy soczewki na szparze spektrografu.

4. Triboluminescencja rtęci w zależności od temperatury i prężności. Porównywając obserwacje triboluminescencji dokonane z szeregiem naczyń wykonanych z 3-ch różnych materjałów (szkło zwykłe, szkło pyrexowe i kwarc topiony) stwierdzono przedewszystkiem, że jeżeli triboluminescencja wogóle powstaje, to jej wygląd zewnętrzny i charakter widma nie zależą od rodzaju podłoża elektryzującego.

W temperaturze pokojowej zjawiska są bardzo nieregularne. Świecenie objawia się w postaci drobnych, słabych błysków ("iskierek") barwy niebiesko-białej. Jednocześnie obserwujemy wyraźną silną elektryzację rtęci (zawsze dodatnio) oraz wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni naczynia. Elektryzacja ta, szczególnie intensywna w naczyniach z kwarcu topionego, objawia się przedewszystkiem w silnem odpychaniu się elektrostatycznem kropelek rtęci wewnątrz naczynia. Elektroskop zbliżony do naczynia z poruszającą się wewnątrz rtęcią reaguje silnemi wychyleniami świadczącemi o powstawaniu napięć rzędu kilku setek woltów. Wyładowania świecące wewnątrz naczynia są zależne od stanu jego zewnętrznej powierzchni; np. jeżeli naczynie okleimy cynfolją i ją uziemimy, iskierki wewnątrz zupełnie znikają. W miarę ogrzewania naczynia objawy elektryzacji, występujące w temperaturze pokojowej tak silnie, słabną szybko. Przy temperaturze 40°-50° C elektroskop nie odczuwa już zupełnie ruchów rtęci. Jednocześnie zmienia się charakter świecenia. Nie tworzy ono teraz (temp.  $40^{\circ}$ , dla kwarcu  $50^{\circ}$  C) ostrych nieregularnych błysków, lecz przedstawia niegasnące już płomyki o bardzo rozmazanych konturach barwy białawo-szarej. Uziemianie zewnętrznej powierzchni w tej i wszystkich wyższych temperaturach już nie gra żadnej roli. Poza głównem wyładowaniem mającem kształt płomyczka umiejscowionego niedaleko (a ze wzrostem temperatury - coraz bliżej) powierzchni rtęci, spostrzegamy słabe mdłe światło wypełniające niemal całe naczynie. Barwa tego światła zmienia się stopniowo (80-100° C); staje się ono coraz zieleńszem, podczas gdy główne wyładowanie - płomyczki pozostawiane przez biegnące krople za sobą – pozostaje żółtawo białe. Dalszy wzrost temperatury zwiększa zieloność zabarwienia nawet w samych płomyczkach. Jednocześnie wzrasta intensywność światła w nich i ostrość konturów; wymiary tych płomyczków zmniejszają się.

Gdy temperatura sięga  $130^0$ — $140^0$  C, a triboluminescencję obserwujemy w naczyniu szklanem, świecenie zaczyna migotać i dosyć nagle gaśnie zupełnie. Drogą wielokrotnych prób z różnemi naczyniami stwier-

dzono, že to wygaszanie luminescencji jest związane wyłącznie z własnościami samego szkła, a nie jest, jak sądzono pierwotnie, skutkiem jakichś ubocznych przyczyn (obecność pary wodnej, powietrza etc.). Po osiągnięciu pewnej temperatury szkło przestaje już rtęć elektryzować w dostatecznym dla wytworzenia wyładowania stopniu (lub zupełnie), wobec czego wyładowanie gaśnie.

W podobny sposób ustalono, że dla szkła pyrexowego taka krytyczna temperatura leży nieco wyżej 210°C, zaś dla kwarcu topionego powyżej 400°C.

Ewolucja luminescencji ze zmianą temperatury jest we wszystkich wypadkach taka sama, aż do osiągnięcia temperatury krytycznej dla danego materjału naczynia. Po przekroczeniu tej temperatury wyładowań już niema i wszystkie dalsze fazy rozwoju luminescencji zostają automatycznie ucięte.

Obserwując zmiany triboluminescencji w naczyniu kwarcowem, w którem, jak wspomniano, prześledzić je można aż do 400° C, widzimy w temperaturze 150–200° C jaskrawo szmaragdową barwę już we wszystkich częściach wyładowania. Płomyczek towarzyszący kropli redukuje się wprawdzie do coraz to węższej obwódki okalającej kroplę od strony odrywania się jej od kwarcu, ale blask tej obwódki się zwiększa.

Podniesienie się temperatury od 200 aż  $400^{\circ}C$  nie jest związane z żadnemi wybitnemi zewnętrznemi zmianami. Triboluminescencja zachowuje wspaniałą zieloną barwę; wyładowanie lokalizuje się coraz bardziej. Po przekroczeniu  $400^{\circ}C$  świecenie tworzące już tylko wąziutką jaskrawo-zieloną obwódkę zaczyna migotać i wreszcie gaśnie.

W wyższych temperaturach widoczną jest tylko słabe niebieskie świecenie kwarcu.

4. Mechanizm triboelektryzacji rtęci. Elektryzowanie się rtęci w zetknięciu z dielektrykami było badane przez wielu autorów<sup>1</sup>). Właściwie jednak dopiero prace Perucci<sup>2</sup>), a przedewszystkiem Coehna i jego współpracowników<sup>3</sup>), którzy badali zachowanie się rtęci i innych metali w zetknięciu z dielektrykiem w wysokiej próżni po usunięciu gazów i pary wodnej okłudowanych w nim, pozwoliły na odnalezienie regularności i praw rządzących temi zjawiskami.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Np. Christiansen. Ann. d. Phys. 53, 401, 1894; Shaw. Proc. Roy. Soc. 94, 16, 1918; 118, 97, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Perucca E. Effetto triboelettrico ed effetto Volta. Atti Congr. Intern. dei Fisici II, 159, 1927.

<sup>3)</sup> Coehn u. Lotz, ZS. f. Phys. 5, 242, 1921; Coehn u. Curs, ZS. f. Phys. 29, 186, 1924.

Idąc śladami Coehna<sup>1</sup>) elektryzację metalu w zetknięciu z dielektrykiem można traktować jako wynik dwu nakładających się procesów. Jeden z nich, to dążność metalu do oddawania swych wolnych elektronów ciałom o mniejszej koncentracji elektronowej (w danym wypadku dielektrykowi); w wyniku tego działania sam metal elektryzuje się dodatnio. Drugi proces polega na oddawaniu dielektrykowi przez metal swych jonów dodatnich. Dielektryk przytem stanowi jak gdyby rozpuszczalnik dla metalu, a o koncentracji jonów metalu w dielektryku (ściślej na jego powierzchni) decyduje t. zw. "prężność roztwórcza" (Lösungstension) danego metalu względem danego dielektryku. W związku z oddawaniem jonów dodatnich sam metal elektryzuje się ujemnie, zatem znak naelektryzowania obserwowany w rzeczywistości jest tylko wypadkową dwu zjawisk. Jest on dodatni, gdy przeważa oddawanie elektronów i ujemny, gdy przeważa oddawanie jonów.

Oba opisane procesy w odniesieniu do rtęci stwierdza doświadczenie. Rtęć tocząc się po powierzchni dielektryku zostawia na niej częściowo jony dodatnie rtęci, częściowo, i to w liczbie przeważającej, elektrony. Obecność w ładunku pozostawianym na ściance naczynia elektronów nie podlega dyskusji, ponieważ wypadkowy znak ładunku jest ujemny. Co zaś dotyczy obecności jonów rtęci, to ją łatwo stwierdzić obserwując<sup>2</sup>) skraplanie się rtęci na powierzchni po której się toczyła uprzednio rtęć (a więc obsadzonej jej jonami): — będzie ono miało charakter równomiernego szarego nalotu, podczas, gdy skraplanie się rtęci na powierzchni pozbawionej tych jonów (przez wygrzanie) będzie trudne, nalot będzie utworzony z oddzielnych większych kropelek.

Rozdzielenie powierzchni rtęci i dielektryku jest dzięki istnieniu kontaktowej różnicy potencjałów w miejscu ich zetknięcia, w istocie swej równoważne z rozsunięciem okładek kondensatora o bardzo dużej pojemności. Powoduje ono narastanie napięcia, któremu kres kładzie wyładowanie przez parę rtęci względnie przewodzenie powierzchniowe dielektryku.

W temperaturze pokojowej, gdy prężność pary rtęci jest znikoma i wyładowanie jest utrudnione, napięcia osiągają wysoką wartość. Ścianki naczynia ulegają polaryzacji w całej swej masie; mamy elektryzację i na zewnętrznej powierzchni naczynia.

Jeżeli temperatura wzrośnie, wzrasta nader szybko prężność pary a przez to latwość wyładowania przez nią. Wyładowanie takie rzeczywiście obserwujemy już przy 40<sup>0</sup>—50<sup>0</sup> C; uniemożliwia ono, działając

<sup>1)</sup> L. cit. oraz referat: Coehn, Kontaktpotential, Ergebnisse der exakt. Naturwiss, I. 1922.

<sup>2)</sup> Duffieux, l. c.

jak odgromnik, powstawanie większych napięć, wskutek czego objawy elektryzacji nazewnątrz znikają.

Z tego punktu widzenia łatwo się tłumaczy zachowanie się naczyń niedostatecznie wypróżnionych. Nie okazują one nigdy, jak stwierdził już D u f f i e u x<sup>1</sup>), elektryzacji powierzchni zewnętrznej; wyładowanie stałe powstaje w nich w temperaturze pokojowej. Obecność powietrza powiększa prężność wewnątrz naczynia, a przez to umożliwia powstanie wyładowania w odpowiednio niższej temperaturze.

Zanikanie luminescencji po usiągnięciu temperatury charakterystycznej dla każdego dielektryku jest związane zapewne nietylko ze wzrostem jego przewodnictwa powierzchniowego, a tem samem zmniejszeniem zdolności dielektryku do utrzymywania dostatecznych dla wytworzenia wyładowania napięć. Prawdopodobnie odgrywa tu ważną rolę również osłabienie się samego źródła elektryzacji, — zmniejszenie potencjału kontaktu. Zjawiska tego można się spodziewać, gdyż wzrost temperatury powoduje zmiany w strukturze wewnętrznej dielektryku, co się objawia przedewszystkiem we wzroście jego stałej dielektrycznej.

Kwarc np. ogrzany od 220° do 400° C powiększa swą stałą dielektryczną 2,8 razy<sup>2</sup>). Zmiany te, świadczące o częściowej dysocjacji dielektryku, powinny zmniejszać jego zdolność do wiązania wolnych elektronów pochodzących z metalu a tem samem zmniejszać powstającą kontaktową różnicę potencjałów.

5. Widmotriboluminescencji rtęci. W celu zbadania rozwoju widm triboluminescencji dokonano szeregu zdjęć dla różnych temperatur. Przy fotografowaniu dziedziny widzialnej posługiwano się spektrografem szklanym R. Fuessa (typ mały); do badań w dziedzinie nadfiołkowej służyły kolejno 2 spektrografy kwarcowe (R. Fuess — typ mały i średni).

Czas ekspozycji zmieniano w zakresie od jednej do 60 godzin zależnie od temperatury, w której luminescencja była fotografowana, jak również od tego, jakie szczegóły widma chciano wykryć. Ze względu na ogromną zmienność ogólnego natężenia luminescencji w zależności od temperatury porównywanie widm odpowiadających różnym temperaturom było niezmiernie utrudnione; obserwacje ograniczono głównie do badania względnych natężeń.

Próby sfotografowania wyładowań "iskierkowych" obserwowanych w temperaturze pokojowej pomimo przedłużenia ekspozycji do 3-ch dni nie dały pomyślnych wyników. Przyczyna tego leżała nietylko w niezmiernie małem natężeniu luminescencji w tej temperaturze, lecz również

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) L. c.

<sup>2)</sup> Gagnebin, Arch. sc. phys. et nat. 6, 161, 1924.

w pewnem zjawisku, które można nazwać "zmęczeniem triboluminescencji". Polega ono na tem, że świecenie po kilku godzinach wstrząsania słabło lub znikało zupełnie; przerwa we wzbudzaniu przez jedną dwie godziny przywracała zdolność świecenia ponownie. Wobec chwiejności i nieodtwarzalności w sposób regularny owego "zmęczenia", nie udało się znaleźć dlań jakiegokolwiek ugruntowanego uzasadnienia.

W temperaturze niższej od 100° C widmo triboluminescencji składa się wyłącznie z prążków. W temperaturze 115° C dostrzegamy pierwsze ślady pasm ciągłych, jednak dopiero przy 140° C osiągają one znaczniejsze natężenie. Dalej już istnieją równolegle oba rodzaje widma. W temperaturach wyższych (200–400° C) pasma ciągłe są już tak intensywne, że przesłaniają silnie widmo prążkowe.

a) Widmo prążkowe. Analiza prążków występujących w widmie triboluminescencji wykazała, iż występują w niem przedewszystkiem prążki łuku rtęci (Hg I) oraz, co było faktem zupełnie nieoczekiwanym, kilka prążków iskrowych (Hg II).

W tabeli I są zestawione wszystkie prążki łuku, które się dały zaobserwować na naszych spektrogramach; jednocześnie podano ich przyporządkowanie seryjne.

L. p.	λ	Przynależność	L. p.	λ	Przynależność
	à			8	
I	5791 A	$2^{1}P_{1} - 3^{1}D_{2}$	17	2967 A	$2^{3}P_{2} - 3^{3}D_{3}$
2	5461	$2^{3}P_{2}-2^{3}S_{1}$	18	2925	$2^{3}P_{2}-4^{3}S_{1}$
3	4916	$2^{1}P_{1}-3^{1}S_{0}$	19	2894	$2^{3}P_{1}-3^{3}S_{1}$
4	4358	$2^{3}P_{1}-2^{3}S_{1}$	20	2857	$2^{3}P_{0} - 3^{1}S_{0}$
5	4347	$2^{1}P_{1} - 4^{1}D_{2}$	2 I	2803	$2^{3}P_{2} - 5^{3}D$
6	4108	$2^{1}P_{1}-4^{1}S_{0}$	22	2753	$2^{3}P_{0} - 3^{3}S_{1}$
7	4078	$2^{3}P_{1}$ - $2^{1}S_{0}$	23	<b>2</b> 699	$2^{3}P_{2}-6^{3}D$
8	4047	$2^{3}P_{0}-2^{3}S_{1}$	24	2653	$2^{3}P_{2}^{-}-4^{3}D$
9	3906	$2^{1}P_{1} - 5^{1}D_{2}$	25	2640	$2^{3}P_{2} - 7^{3}D_{3}$
IO	3663	$2^{3}P_{2}-3^{3}D_{1}, 2^{3}P_{2}-3^{1}D_{2}$	26	2576	$2^{3}P_{1} - 4^{3}S_{1}$
ΙI	3654	$2^{3}P_{2} - 3^{3}D_{2}$	27	2537	$1^{1}S_{0} - 2^{3}P_{1}$
I 2	3650	$2^{3}P_{2}-3^{3}D_{3}$	28	2482	$2^{3}P_{1}-5^{3}D$
13	3341	${}_{2}{}^{3}P_{2}-{}_{3}{}^{3}S_{1}$	29	2464	$2^{\circ}P_0 - 4^3S_1$
14	3132	$2^{3}P_{1} - 3^{3}D_{1}$	30	2399	$2^{3}P_{1} - 6^{3}D_{2}$
15	3126	$2^{3}P_{1}-3^{3}D_{2}$	31	2378	$2^{3}P_{0} - 5^{3}D_{1}$
16	3023	$2^{3}P_{2}-4^{3}D$	32	2345	$2^{3}P_{0} - 5^{3}S_{1}$

Tabela I.

Widmo prążkowe jest najbogatsze w niskich temperaturach, a więc przy małych prężnościach pary. Ze wzrostem prężności niektóre prążki zanikają; np. prążek 4916 Å  $(2^{1}P_{1}-3^{1}S_{0})$  dobrze widoczny w temperaturze 150° C w wyższych temperaturach znika zupełnie. Podobnie zachowują się prążki 5791 (2<sup>1</sup> $P_1$ —3<sup>1</sup> $D_1$ ), 4347 (2<sup>1</sup> $P_1$ —4<sup>1</sup> $D_1$ ), 4108 (2<sup>1</sup> $P_1$ —4<sup>1</sup> $S_0$ ) oraz 3906 (2<sup>1</sup> $P_1$ —5<sup>1</sup>D). Dwa ostatnie prążki znikają najszybciej; już w temperaturze 150° C niema z nich ani śladu. Prążek 5791 Å najsilniejszy z wymienionych zanika najwolniej; w temperaturze 260° C jest on jeszcze dobrze widoczny. Zwraca tu uwagę okoliczność, że wszystkie te prążki należą do systemu singletowego widma łuku rtęci i ich stanem końcowym jest poziom 2<sup>1</sup> $P_1$ . Z osłabiania się tych prążków wnioskować można, że ilość przeskoków elektronowych na ten poziom od strony poziomów wyższych ze wzrostem gęstości pary znacznie maleje. Rośnie natomiast liczba przeskoków na poziomy 2<sup>3</sup> $P_{0,1,2}$ , o czem świadczy przedewszystkiem silny wzrost intensywności trypletu widzialnego (5461, 4359, 4047 Å).

Analizując omawianą tabelę prążków łukowych widzimy, że są to naogół tylko niskie człony seryj o poziomach końcowych  $2^{1}P_{1}$ ,  $2^{3}P_{0}$ ,  $2^{3}P_{1}$ ,  $2^{1}P_{2}$  oraz prążek rezonansowy 2536,7 Å  $(2^{3}P_{1}-1^{1}S_{0})$ . Jeżeli chodzi o względne natężenie prążków określonej serji, to zdaje się istnieć tendencja wzmacniania się niższych członów serji ze wzrostem gęstości pary. Dla przykładu można porównać względne natężenie prążków 3023  $(2^{3}P_{2}-4^{3}D_{3})$  i 2967  $(2^{3}P_{2}-3^{3}D_{3})$ . Ostatni z wymienionych prążków powiększa swe natężenie względem pierwszego znacznie. Podobnie zachowują się prążki 2576  $(2^{3}P_{1}-4^{3}S_{1})$  i 2894  $(2^{3}P_{1}-3^{3}S_{1})$ ; stosunek ich natężeń ulega ze wzrostem temperatury niemal odwróceniu.

Interesującem jest zestawienie zachowania się prążka rezonansowego 2537 Å z zachowaniem się trypletu widzialnego, a w szczególności prążka 4358  $(2^{3}P_{1}-2^{3}S_{1})$ . Prążek 2537 przez cały czas wzrostu gestości pary systematycznie słabnie, podczas gdy prążki trypletu wybitnie zwiększają swe natężenie. Wielka intensywność prążka 4358 Å, a więc zagęszczanie się atomów w stanie  $2^{3}P_{1}$  przy równoczesnym zaniku prążka 2537Å, odpowiadającego jedynie możliwemu kwantowo powrotowi do stanu normalnego, trudnoby uzasadnić jedynie reabsorbcją prążka rezonansowego w parze rtęci. Odgrywają tu zapewne, zwłaszcza w temperaturach wyższych (250<sup>0</sup>-300<sup>0</sup> C), główną rolę zderzenia nieelastyczne atomów rtęci pomiędzy sobą, które, jak wiadomo1), przeprowadzają najczęściej atomy wzbudzone ze stanu  $2^{3}P_{1}$  do stanu metatrwałego  $2^{3}P_{0}$ . Obserwowany równoczesny silny wzrost emisji pasm ciągłych (o czem bedzie mowa niżej) każe przypuszczać, że część tych nieelastycznych zderzeń prowadzi do powstania drobin wzbudzonych, które swą energie zużytkowują na emisję pasm ciągłych.

<sup>1)</sup> Por. Pringsheim P., Phosphorescenzu, Fluorescenz, wyd. III, str. 115, 1928.

Zupełnie niezrozumiałem na tle ogólnego charakteru widma składającego się, jak widzieliśmy, z nielicznych prążków odpowiadających niskim członom seryj (oraz pasm ciągłych) jest, wspomniane już, występowanie kilku prążków iskrowych. Jest to przedewszystkiem prążek 2848 Å (Hg II  $2^2S_{1/2}$ — $2^2P_{3/2}$ ) i znacznie słabsze prążki 2260 i 2225 Å.

Przy zastosowaniu dłuższych ekspozycyj w temperaturach rzędu  $250^{0}-300^{0}C$  dostrzegamy jeszcze szereg innych prążków. Niektóre z nich przypadają na obszar pasm ciągłych i są silnie rozmyte. Ich długości fal z tego względu, jak również z powodu słabości natężeń, było trudno wyznaczyć dzięki temu ich przyporządkowanie nie jest całkiem pewne. W rubryce  $\lambda$  tabeli II mamy zestawienie długości fal prążków zmierzonych przez autora; w rubryce  $\lambda'$  porównawczo są podane długości fal prążków obserwowanych przez Blochów<sup>1</sup>) w widmie iskrowem pary rtęci wzbudzonej bezelektrodowo.  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  oznaczają odpowiednio widmo iskrowe I, 2, 3-rzędu według tychże autorów.

λ Zmierzone Gemessen vom Verf.	Przyporządkow. Zuordnung	λ' W/g Blo- chów nach Blochs	Przyporządkow. Zuordnung nach Blochs	λ Zmierzone Gemessen vom Verf.	Przyporządkow. Zuordnung	λ' W/g Blo- chów nach Blochs	Przyporządkow. Zuordnung nach Blochs
4376 Å	?	4376 Å	E o	3096 Å	?	3006 Å	E2
4300	ī	4297	$E_{3}^{-2}$	3064	?	3065	$E_1$
4128	÷		Ť	2947	Hg II	2947	$E_I$
4122	Î	4122	E2	2848	Hg II	2848	$E_1$
4063	÷.			2492	2	2492	El
3984	Hg II	3984	EI	2260	Hg II	2260	$E_1$
3916	?	3916	$E_2$	2225	Hg II	2225	EI

Tabela II.

W naszych doświadczeniach trudno się spodziewać rtęci aż 2 lub 3krotnie zjonizowanej, jak to wynikałoby z obecności niektórych prążków (z pośród oznaczonych znakiem zapytania). Zapewne więc mamy tu do czynienia z przypadkową zgodnością długości fali (jeżeli wykluczymy możność niewłaściwego określenia rzędu jonizacji przez Blochów). W każdym razie zidentyfikowanie prążków oznaczonych grubszym drukiem wydaje się zupełnie pewnem. Przypuszczenie, że pozostałe prążki nie należą wogóle do rtęci jest nieprawdopodobne ze względu na opisany

1) Bloch L. et E. Journal de Phys. et Rad. 4, 333, 1923.

w § 2 sposób przygotowania naczyń i ich kontrolę oraz z tego powodu, że przy tak znacznych gęstościach pary wpływ ewentualnych zanieczyszczeń mógłby być znikomy.

b) Pasma ciągłe. Jak wspomniano, pasma ciągłe, już dosyć silnie zaznaczone przy 140°C, ze wzrostem prężności pary powiększają swe natężenie i zasięg. Są to dobrze znane (np. ze zjawiska fluorescencji) pasma: w dziedzinie widzialnej z maximum przy 4850 Å, drugie w bliskim nadfiolecie z maximum przy 3300 Å. Następnie po stronie długo-falowej prążka 2537 Å widzimy asymetryczne pasmo z maximum przy 2540 Å. Znacznie słabiej jest zaznaczone maximum przy 2650 Å. Ze wzrostem gęstości pary pasma te stopniowo rozszerzają się, tworząc wreszcie (ok. 280°C) jednolite tło ciągłe z pewnemi tylko maximami natężenia, które rozciąga się od dalekiej czerwieni aż do prążka rezonansowego, przy którym nagle się urywa. Ten charakter zachowuje widmo aż do najwyższych temperatur, przy których triboluminescencja dala się zaobserwować (ok. 400°C).

Prócz opisanych wyżej pasm udało się po zastosowaniu dłuższych ekspozycyj uzyskać pasmo krótkofalowe z maximum w pobliżu 2345 Å wykryte we fluorescencji przez Steubinga<sup>1</sup>). Występuje ono dopiero w temperaturach wyższych od 200<sup>0</sup> C i ze wzrostem temperatury powiększa swą intensywność, zmniejszając jednak swój zasięg od strony krótkofalowej zapewne wskutek reabsorbcji w pasmach pochłaniania. Podobny przebieg zmian w tem pasmie obserwował Niewodniczański<sup>2</sup>) we fluorescencji.

Analogja, zresztą, między rozwojem widma pasmowego we fluorescencji a rozwojem tego widma w triboluminescencji jest uderzająca i w odniesieniu do wszystkich innych pasm.

6. Wyładowanie bezelektrodowe w parzertęci. Próby wzbudzania bezelektrodowego pary rtęci podjęte w celu zbadania jej czystości ujawniły ścisłe pokrewieństwo charakteru widma uzyskiwanego na tej drodze i widma triboluminescencji.

Obwód pierwotny transformatora rezonancyjnego Boasa zasilano prądem zmiennym o napięciu 150 V ( $f=50 \ sek^{-1}$ ) i natężeniu 10—12 Å. Obwód wtórny zawierał metę iskrową (długości 10—20 mm) oraz solenoid o kilku zwojach (7—10) w którym umieszczano naczynie z rtęcią; w odgałęzieniu równoległem znajdował się kondensator o pojemności 2500 cm.

W zależności od temperatury (gęstości) pary rtęci można było wyróżnić trzy fazy w rozwoju wyładowań. Wyładowanie udawało się wzbu-

<sup>1)</sup> Steubing, Phys. ZS. 10, 787, 1909.

<sup>2)</sup> Niewodniczański, ZS. f. Phys. 49, 59, 1928.

dzić dopiero w temperaturze ok. 50° C. Jest ono wówczas oślepiająco białe i składa się z bardzo licznych prążków widma łukowego i iskrowego rtęci. W pobliżu 100° C charakter wyładowania dosyć nagle się zmienia. Traci ono swój blask, staje się szaro-białe. Spektrogramy wykazują w niem tylko widmo łuku odpowiądające niskim członom seryj wychodzących z poziomów  $2^{3}P_{0, 11, 2}$ . Powyżej 100° C w wyładowaniu ukazuje się stopniowo widmo ciągłe rtęci. W miarę wzrostu temperatury widmo to zyskuje na intensywności i zasięgu, by stać się stopniowo dominującą częścią emisji.

Właśnie druga i trzecia fazy w rozwoju widma wzbudzonego bezelektrodowo wykazują dużą analogję w zestawieniu z widmem triboluminescencji. Nie wdając się w szczegółowe porównywanie tych widm podkreślimy jednak niektóre rzeczy charakterystyczne. Rzuca się tu w oczy brak prążków iskrowych (przedewszystkiem prążka 2848 Å), których obecność w widmie triboluminescencji jest trudna do uzasadnienia. Ciekawemi są też dwa prążki  $\lambda$  3096, 3064 Å występujące przy obu omawianych sposobach wzbudzania<sup>1</sup>) (w wyładowaniu bezelektrodowem prążek 3096 b. słaby); należą one najprawdopodobniej do widma łuku rtęci, lecz nie są dotąd, jak się zdaje, dokładniej zmierzone i przyporządkowane.

W tle ciągłem zwraca uwagę obszar 3000—2650 Å, w którym dostrzegamy słabą strukturę prążkową, najwyraźniejszą pomiędzy prążkami 2803—2752 Å; jest to przypuszczalnie to samo pasmo o strukturze prążkowej, które dostrzegł Rayleigh<sup>2</sup>) w widmie pary rtęci destylującej z łuku.

Godnem podkreślenia jest również występowanie pasma krótkofalowego w pobliżu  $\lambda = 2345$  Å. Jak się zdaje, nie było ono dotąd w widmie wzbudzonem bezelektrodowo obserwowane.

Kończąc, dziękuję serdecznie p. Prof. W. Dziewulskiemu za powierzenie mi tematu pracy i cenne wskazówki w jej toku.

Dziękuję również szczerze p. dr. H. Niewodniczańskiemu, którego życzliwym uwagom i radom dużo zawdzięczam.

Zakład Fizyczny USB w Wilnie.

Rekopis otrzymany dn. 15 stycznia 1932.

<sup>1</sup>) Prążki te zauważono równiez na reprodukcjach widm wzbudzanych bezelektrodowo w pracy Van der Lingena (ZS. f. Phys. 8, 145, 1922); — autor ten w swej pracy o ich obecności nie wspomina.

2) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 116, 702, 1927.

#### H. Herszfinkiel.

# O emisji elektronowej metali pod wpływem twardych promieni gamma.

On the number of electrons ejected under the influence of hard  $\gamma$ -rays.

Summary.

According to results obtained recently by different authors <sup>1</sup>), the absorption of hard  $\gamma$ -rays per electron increases with the atomic number of the absorbing element, the increase attaining 35% for filtered  $\gamma$ -rays of *ThC''* when the atomic number increases from 13 (*Al*) to 82 (*Pb*). This result is interpreted as indicating the existence of a nuclear absorption of  $\gamma$ -rays. The nature of this absorption is unknown but it is clear that if it is accompanied by the emission of any particles by the nucleus, then we have to admit the existence of a new type of artificial disintegration.

A certain amount of light could be thrown on this question by measuring the total electronic emission of different elements under the influence of hard  $\gamma$ -rays. The determination of this quantity is rendered difficult by the absorption of electrons in the emitting element. One can, however, measure the emission as a function of the thickness of a given element and extrapolate the results to thickness zero. Another method would be to measure the emission from a layer giving the equilibrium amount of corpuscular radiation but having (as it happens to be) a vanishingly small absorption for  $\gamma$ -rays. In this case, the number of electrons ejected is equal per quantum of  $\gamma$ -rays to  $\sigma'_e$  being the total number of electrons liberated from atoms per one  $\gamma$ -quantum and one electron of the absorbing element and  $\mu_e$  the coefficient of absorption per electron of the

<sup>1)</sup> G. C. Tarrant, Proc. Roy. Soc. 128, 345, 1930, T. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. 16, 431, 1930, L. Meitner and H. Hupfeld, ZS. f. Phys. 67, 147, 1931; l. Jacobsen, ZS. f. Phys. 70, 145, 1931.

electronic radiation <sup>1</sup>). This last quantity cannot be defined in a precise manner, but from empirical studies of  $\beta$ -rays we can deduce the law of its variation with the atomic number and this knowledge will enable us to compare roughly the total electronic emission of different elements.

The  $\gamma$ -rays of RaC, filtered through 3.7 cm of Pb, can be considered as approximately homogeneous, their equivalent wave-length being equal to 6.6 X. U. We have made an estimate of the quantity  $\sigma'_{e}$ , the number of electrons ejected from a given element by the  $\gamma$ -rays of the above type, per electron of the absorbing substance and per one quantum of  $\gamma$ -rays. Our calculations are based partly on results obtained by  $\Pr relinger^2$  and  $\operatorname{End}erle^3$  and partly on our own experiments.

Prelinger and Enderle have investigated the electronic emission from different elements under the influence of  $\gamma$ -rays of RaC, filtered through different thicknesses of lead, as function of the thickness of the emitting substance. Although their purpose was to study the asymmetry of electronic emission, *i.e.* the ratio of the forward to the back radiation, we can use directly their data for our problem. Extrapolating their curves, obtained with  $\gamma$ -rays filtered through 3,7 cm of Pb, to thickness zero and reducing the results to an equal number of electrons for all elements investigated, we obtain the following table of relative values of  $\sigma'_{e}$ .

Pb

1,68

Element Fe Ag $o'_e$  I I,24

The increase of  $\sigma'_{e}$  with the atomic number is very significant. We find also in the quoted papers data on the emission from Al and Cu which would be interesting as giving the relative value of  $\sigma'_{e}$  for still smaller atomic number, but unfortunately in that case the number of points is small and the "air effect" very large compared with the measured effect, so that no definite conclusions can be drawn from these data. We can, however, obtain a check of the above results and also extend them to the case of Al, by using the second method of calculation, *i. e.* by comparing the equilibrium corpuscular radiation from different ele-

<sup>1</sup>) It was assumed in this paper that the photoelectric effect is for hard y-rays very small comparatively to the C o m p t o n effect. Recent experiments of L. H. G r a y (the results of which were communicated kindly by Lord R u t h e r f o r d to Prof. W e r t e n s t e i n) indicate a higher proportion of photoelectric to C o m pt o n absorption than was hitherto admitted. By subtracting the coefficient of photoelectric absorption one would obtain a variation of  $\sigma'_e$  less rapid than indicated in this paper. The general conclusions seem however to remain unchanged. (Note added during the proofs).

2) H. Prelinger, Wiener Ber. 139, 279, 1931.

<sup>3</sup>) A. Enderle, Wiener Ber. 131, 548, 1931.

238

ments. The interesting point is that this quantity is very nearly the same for all elements investigated, i. e. for Al, Cu, Fe, Ag and Pb. This result was confirmed by our experiments in the case of Al and Pb. We have used an ionisation chamber in which the ionisation due to electrons generated in air was very small, compared to the measured effect. The chamber consisted essentially from 11 parallel plates, 1 cm apart, of Al, I mm thick, or of Pb, 0,25 mm thick, the odd plates being connected to the battery and the even ones to the electrometer. A narrow beam of y-rays of RaC, filtered through 4 cm of Pb, was allowed to fall normally on the plates. One can easily see that the ionisation current is approximately proportional to I(I - r), I being the sum of the number of electrons emitted in forward and in back direction and r being the coefficient of reflection of electrons from the given metal. Allowing for the different values of r in the case of Al and Pb we find that the equilibrium emission of Al is I,I times that of Pb, which agrees with results obtained by Prelinger and Enderle (cf. also some older experiments of Sir William Bragg and J. P. V. Madsen.<sup>1</sup>))

We can deduce from the theory of the C o m p t o n effect that the distribution of energy of emitted electrons is very similar to that of  $\beta$ -rays of *RaE*. The coefficient of absorption per electron of these  $\beta$ -rays increases rapidly with the atomic number of the absorbing element. We can use, for that case, the formula, given by C. Fournier<sup>2</sup>, referring to the mass-absorption coefficient and, deduce from it the variation of the absorption coefficient  $\mu_e$  per electron, with the atomic number. We obtain  $\mu_e = a (105 + Z) \frac{A}{Z}$ . One can safely assume that the law of variation of our coefficient  $\mu_e$  will be very nearly the same as that given by the above formula. Remembering that the equilibrium emission from any element is proportional to  $\sigma'_{e\mu}$ , we obtain the following table:

Element	.11	Fe	Ag	Pb
(rel. val.)				
of I	I,I	I	I	I
of µe	245	283	352	473
of o',	0,85	I,0	I,33	1,67

The agreement with the results of the first method in the cases of Fe, Ag and Pb is satisfactory. We assume that the last line of the table represents in an approximate way the law of variation of  $\sigma'$ , with the

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. H. Bragg and J. B. V. Madsen, Phil. Mag., 16, 918, 1908; 17, 423, 1909.

<sup>2)</sup> G. Fournier, Theses, Paris, 1927.

atomic number. It is clear that more direct and precise experiments are necessary, but it seems pretty certain that the trend of variation of  $\sigma'_{e}$  is in the same direction as for  $\sigma_{e}$ , the absorption coefficient per electron of hard  $\gamma$ -rays. There are more scattered electrons than given by the known absorption theories. If the additional scattering is due to extranuclear electrons, than the theories are wrong, if it is due to the nucleus, we must admit that the  $\gamma$ -rays can effect a disintegration of a hither unknown type.

Miroslaw Kernbaum Radiological Laboratory of the Scientific Society of Warsaw, January 15, 1932.

The manuscript received January 23-rd, 1932.

Zgodnie z wynikami, otrzymanemi w czasach ostatnich przez różnych autorów (Chao<sup>1</sup>), Meitneri Hupfeld<sup>2</sup>), Gray<sup>3</sup>)), współczynnik absorpcji twardych promieni y, odniesiony do jednego elektronu, wzrasta wraz z liczbą atomową pierwiastka pochłaniającego. Ponieważ absorpcja, pochodząca od elektronów pozajądrowych powinna być, zgodnie z wymaganiami teorji, wielkością stałą, niezależną od liczby atomowej, fakt ten wskazuje na istnienie absorpcji w samem jadrze atomowem. Istota tej absorpcji jest nieznana. W celu zbadania jej nie wystarcza, jak to czyniono dotąd, studjować zmiany, wywołane w samem promieniowaniu y, t. j. spadek natężenia, rozproszenie i zmniejszenie częstości, lecz należy skierować uwagę na produkty przemiany energji promieni y t. j. na elektrony, powstające w efekcie Comptonaiefekcie fotoelektrycznym. Z wiadomości dotychczasowych wynika po pierwsze, że liczba elektronów drugiego typu może być w przypadku promieni y najtwardszych zaniedbana wobec liczby elektronów Comptonowskich; po drugie, że ta ostatnia liczba, odniesiona do jednego kwantu y i do jednego elektronu materji pochłaniającej, jest wielkościa niezależną od natury tej materji. Wnioski te stosują się tylko do emisji elektronowej, pochodzącej z pozajądrowych układów atomów pochłaniających. Nie wiadomo wcale, czy jądro przyczynia się ze swej strony do emisji elektronowej. Sprawa to pierwszorzędnego znaczenia, bo odrywanie się jakichkolwiek cząstek od jądra oznaczałoby istnienie nowego typu dezintegracji sztucznej. Pewne światło na to zagadnienie rzucić może wyzna-

<sup>1)</sup> C. I. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer., 16, 431, 1930.

<sup>2)</sup> L. Meitner i H. Hupfeld, ZS. f. Phys. 67, 147, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Gray, Proc. Roy. Soc., 130, 524, 1931.

czenie całkowitej emisji elektronowej (t. j. liczby elektronów) wywołanej w różnych pierwiastkach przez twarde promienie y. Jeżeli emisja ta (odniesiona do jednego elektronu pozajądrowego) jest większa od przewidzianej przez teorję i jeżeli w szczególności wzrasta wraz z liczbą porządkową pierwiastka pochłaniającego, świadczyłoby to istotnie o transmutacji jądra, o ile, oczywiście, teorja Kleina-Nishiny nie jest błędna.

Sprawą emisji elektronowej zajmowali się niejednokrotnie różni badacze, z innego jednak punktu widzenia. Stosowana była przytem niemal wyłącznie metoda jonizacyjna. Ujemną stroną tej metody jest, że jonizacja powietrza pochodzi nietylko od elektronów, wychodzących z badanego pierwiastka (zwykle blaszki metalowej), ale także wytworzonych w samym gazie: oddzielenie obu efektów nie może być przeprowadzone w sposób zupełnie ścisły.

Ponadto, wyznaczenie całkowitej emisji elektronowej metali jest utrudnione ze względu na okoliczność, że nazewnątrz metalu wydostaje sie tylko cześć całkowitej ich liczby. Uniknięcie związanego z tem błędu możliwe jest wtedy tylko, gdy pierwiastki badane są w warstwach bardzo cienkich, wówczas jednak liczba elektronów emitowanych jest bardzo mala i może być wyznaczona jedynie zapomocą metod bardzo czułych. np. metody licznika Geigera-Müllera. Jednak i metoda jonizacyjna, chociaż nie nadaje się do dokładnego wyznaczenia całkowitej emisji elektronowej, wystarcza do dania wyraźnej odpowiedzi na pytanie, które postawiliśmy wyżej, mianowicie: czy istnieje emisja elektronowa "dodatkowa", t. j. stanowiąca jakby uzupełnienie emisji przewidzianej przez teorję Kleina - Nishiny, i którą możnaby zatem przypisać jądru. W pracy niniejszej zamierzamy oprzeć się, z jednej strony, na najbardziej starannych doświadczeniach badaczy z tej dziedziny, oraz na doświadczeniach własnych, wykonanych również metodą jonizacyjną, w takich jednak warunkach, że wspomniany "efekt powietrzny" stanowił tylko drobny ułamek mierzonego pradu jonizacvjnego.

W celu przvbliżonego (a o takie tylko narazie nam chodzi) wyznaczenia całkowitej emisji elektronowej zapomocą metody jonizacyjnej należy badać jonizację, sprawioną przez elektrony wychodzace z danego metalu, przenikanego przez promienie w funkcji grubości płytek z tego metalu (na które promienie padają prostopadle). Jonizacja wzrasta niemal proporcjonalnie do grubości, gdy ta ostatnia jest bardzo mała, jednak krzywa I = f(l) zagina się stopniowo ku osi *l*-ów, przechodzi przez płaskie maximum, poczem powoli opada. Interpretacja tego przebiegu krzywej jest następująca: jej część początkowa odpowiada warunkom, w których elektrony nie są wcale lub są w bardzo małym stop-

niu pochłaniane przez metal, maximum daje miarę emisji "nasyconej". t. j. emisji z warstwy o grubości takiej, że dodanie cienkiej warstewki metalu jest bez wpływu (liczba elektronów, wyswobodzonych w tej warstewce równa się liczbie elektronów pochłoniętych w niej), wreszcie spadek w części końcowej idzie w parze ze spadkiem natężenia promieni y. Jasną jest rzeczą, że zagadnienie nasze byłoby rozwiązane, gdybyśmy mogli wyznaczyć styczną do krzywej w jej punkcie początkowym. Jak zobaczymy jednak, nie może to być zrobione dokładnie, głównie z powodu wspomnianej już niepewności poprawki na efekt powietrzny. Inny sposób, mniej bezpośredni, polega na wyznaczeniu wartości rzędnej największej. Jak wykazuje prosty rachunek, wartość ta jest proporcjonalna do stosunku o'/11, gdzie 11 jest współczynnikiem absorpcji promieniowania elektronowego w danym metalu, zaś o' jest współczynnikiem absorpcji "elektronowej" promieni 7, odniesionym do jednostki drogi w metalu pochłaniającym. Przez absorpcję "elektronową" rozumiemy absorpcję. której aktem elementarnym jest obok degradacji kwantu y, wyrzucenie jednego elektronu z atomu. Można również zdefinjować o', jako liczbe elektronów, wyrzucanych przez jeden kwant y na jednostce drogi w metalu pochłaniającym. Nie jest wykluczone, że  $\sigma'$  jest współczynnikiem absorpcji całkowitej: t. j. że wspomniana forma absorpcji jest jedvna, jaka zachodzić może; jednakże, ze względu na nowe fakty z dziedziny absorpcji promieni y, wspomniane we wstępie, nie można twierdzić, że tak jest istotnie. Tak, czy inaczej, współczynnik o' jest właśnie ta wielkością, której szukamy. Jeśli chcemy ją wyznaczyć na podstawie wartości Imar, musimy znać również wartość ". Możnaby wartość tę wyznaczyć z przebiegu krzywej I = f(l), ale w sposób bardzo niedokladny. Ponieważ celem naszym jest porównanie wartości o' w różnych pierwiastkach, prościej i poprawniej jest zadowolić się porównaniem współczynników absorpcji promieni  $\beta$  w różnych pierwiastkach.

W poniższem rozważymy kolejno oba sposoby wyznaczenia całkowitej emisji elektronowej.

I. Metoda oparta na wartości dI/dl w punkcie l = o. – Korzystać będziemy z wyników, otrzymanych przez Prelingera<sup>1</sup>) i Enderle'g o<sup>2</sup>). Prace ich miały na celu wyznaczenie asymetrji kierunkowej emisji elektronowej, pod wpływem promieni  $\gamma$ , t. j. stosunku emisji z dwóch powierzchni metalu, których normalne zewnętrzne mają zwrot zgodny. wzgl. przeciwny kierunkowi promieni v. Pierwszą emisję autorowie nazywają wyjściową (Austrittstrahlung), drugą – wejściową (Eintrittstrahlung). Będziemy je oznaczali odpowiednio literami A i E. Autorowie stosowali aparaturę Kohlrauscha i Schrödin-

<sup>1)</sup> Wien. Ber. 130, 279, 1921.

<sup>2)</sup> Wien. Ber. 131, 598, 1922.

gera<sup>1</sup>), którzy badali to samo zagadnienie; prace Prelingera i Enderle'go są dla nas bardziej interesujące z tego powodu, że przepuszczali oni promienie  $\gamma$  (*RaC*) przez filtry pochlaniające, dzięki czemu mieli do czynienia z promieniowaniem w przybliżeniu jednorodnem. Prace ich zawierają obfity, cenny dla nas materjał w postaci licznych krzywych A = f(l) i E = f(l) dla szeregu metali: badane były Al, Cu, Fe, Ag, Au, Pb. Ponieważ, oczywiście, I = A + E, przeto żądaną wartość  $\lim_{l \to 0} (dI/dl)$ , otrzymujemy, dodając pochylenia początkowe obu krzywych tego samego metalu. Sposób ten nie jest bardzo dokładny, nietylko z powodów, o których mowa była wyżej, ale także i dlatego, że liczba punktów, otrzymanych w przypadku małych grubości, jest niewielka. W poniższej tabelce zebrane są otrzymane w ten sposób wartości  $(dI/dl)_0$ , a) z pracy E n derle'go, b) z pracy Prelingera. Liczby a) i b) nie są porównywalne ze sobą, gdyż natężenia promieni  $\gamma$ w obu przypadkach nie były jednakowe.

> Tabelka I. Metala) Fe Ag Pb b) Al Cu  $(dI/dl)_0$  63,5 101,1 132 45 90 (promienie  $\gamma$  RaC przepuszczone przez 3,7 cm Pb)

Powyższe wartości są proporcjonalne do współczynników  $\sigma'$ , odniesionych, jak to już było powiedziane, do jednostki drogi w pierwiastku pochłaniającym. Natomiast wnioski teorji dotyczą współczynników absorpcji, odniesionych do jednego elektronu (pozajądrowego) pierwiastka pochłaniającego. Musimy zatem, w celu porównania doświadczenia z teorją, pomnożyć powyższe liczby przez A/Zd, gdzie A jest ciężarem atomowym, Z -- liczbą porządkową, d -- gęstością odpowiedniego pierwiastka. Otrzymane w ten sposób liczby są proporcjonalne do scharakteryzowanych powyżej współczynników absorpcji "elektronowej", odniesionych do jednego elektronu; współczynniki te oznaczymy symbolem  $\sigma'_c$ . Wyniki zebrane są w tabelce II.

Tabelka II.

Metal a) Fe Ag Pb b) Al Cu $K\sigma'_e$  17.6 21,9 29,6 35,8 22,3 (K = wielkość stała w każdej z seryj a) i b).

Z powyższego widać, a) że współczynniki  $\sigma'_{e}$  w przypadku Fe, Ag. Pb mają się do siebie jak I : I, 24 : I, 68; b) że współczynniki  $\sigma'_{e}$  w przy-

<sup>1)</sup> K. W. F. Kohlrausch i E. Schrödinger, Wien. Ber. 123, 1319, 1919.

padku Al, Cu są w stosunku I: 0,62. Ponieważ Fe i Cu znajdują się bardzo blisko siebie w układzie perjodycznym, możnaby sądzić, że  $\sigma'_{e}$ rozpatrywany jako funkcja liczby porządkowej, przechodzi przez minimum w okolicy Z = 28, poczem wzrasta szybko wraz z Z. Jednakże bliższa analiza wyników Prelingera okazuje, że w przypadku Alliczby podane przez niego są o wiele zbyt wysokie, co wynika niewątpliwie z blędnie ocenionej poprawki "powietrznej". W istocie, w tym ostatnim przypadku, emisja elektronowa z cienkich blaszek glinowych sprawia jonizację znacznie mniejszą, niż "efekt powietrzny". Sądzimy zatem, że w tej części rozumowania wypadnie nam pominąć przypadek glinu i poprzestać na stwierdzeniu, że ", lub co wychodzi na to samo, emisja elektronowa, odniesiona do jednego elektronu pierwiastka pochłaniającego, wzrasta wyraźnie wraz z liczbą porządkową w zakresie od Z = 26 do Z = 82.

2. Metoda oparta na wartościach emisji maksymalnej. – Bedziemy teraz korzystali zarówno z wyników, otrzymanych przez Prelingera i Enderle'go, jak i z własnych. Z prac badaczy wiedeńskich otrzymujemy potrzebne nam wartości I dodając, w przypadku każdego metalu, do wartości Amar wartość E, odpowiadająca tej samej grubości metalu. Czynimy tak dlatego, że krzywe E = f(l) nie wykazują maximum: dają one obraz superpozycji dwóch efektów, mianowicie efektu emisji elektronowej "wejściowej" oraz efektu rozproszonego wstecz (w zjawisku Comptona) promieniowania y. Ten ostatni efekt, zreszta nieznaczny wobec pierwszego, wzrasta z grubościa stale, gdy tymczasem emisja elektronowa maleje począwszy od pewnej grubości granicznej: stad brak wyraźnego maximum na odnośnej krzywej. Wyliczone w ten sposób wartości Imar są w granicach błędów jednakowe w przypadku wszystkich pierwiastków: wahania sa rzędu kilku procentów. Zanim zajmiemy się interpretacją tego ciekawego wyniku. przejdziemy do opisu doświadczeń własnych.

Ponieważ w pracach naszych poprzedników "efekt powietrzny" był tego samego rzędu wielkości, co efekt badany, zbudowaliśmy kamerę jonizacyjną. w której wpływ gazu został zredukowany do minimum. Kamera ta zawierała 11 płytek z badanego metalu, o wymiarach 10> 10 cm. oddalonych od siebie o 1 cm. Płytki 1. 3, 5 itd. były połączone z izolowaną parą kwadrantów elektrometru. zaś płytki 2, 4 itd. z biegunem baterji akumulatorów, której drugi biegun był uziemiony. W jednej serji doświadczeń płytki były glinowe, grubości 1 mm, w drugiej — ołowiane, grubości 0,25 mm. W obu przypadkach grubości były tak dobrane, aby dawały efekt nasycony. Ściany naczynia jonizacyjnego były z glinu grubości 0,02 mm. w ramkach mosiężnych. Promienie 7, pochodzące od 20 mc radonu, zamknietego w grubym walcu ołowia-
## O EMISJI ELEKTRON. METALI POD WPŁYW. TWARD. PROMIENI y 245

nym i przesączone przez 4 cm ołowiu, padały prostopadle na płytki w kącie bryłowym, określonym przez kanał w walcu; odchylenia od kierunku prostopadłego nie przekraczały 6º. W celu wyznaczenia efektu powietrznego plytki metalowe zastępowano arkuszami powleczonej proszkiem grafitowym bibuly, grubości 0,02 mm, rozpiętej na ramkach mosiężnych. Wyznaczony w ten sposób efekt powietrzny jest większy, w stosunku dajacym się wyliczyć, od efektu powietrznego w doświadczeniu rzeczywistem, t. j. gdy plytki metalowe są obecne. W istocie, przenikająca do kamery wiązka promieni 7 nasycona jest elektronami, emitowanemi z powietrza zewnątrz naczynia: elektrony te przenikają przez przegrody z papieru, jonizując wszystkie działki kamery, gdy tymczasem w doświadczeniach z płytkami metalowemi elektrony, uwolnione z powietrza wewnatrz każdej działki, moga wytwarzać jony tylko wewnatrz tej działki. Uwzględniając te okoliczność, znajdujemy, że w doświadczeniach naszych efekt powietrzny wynosił zaledwie 6% całkowitego prądu jonizacyjnego. Należy zaznaczyć, że wielkość efektu powietrznego może być w przybliżeniu oceniona teoretycznie; wynik rachunku zgodny jest z doświadczeniem, przynajmniej co do rzędu wielkości. W naszem przekonaniu, efekt powietrzny nie był wyznaczony w sposób poprawny w pracach cytowanych, jak również w pracach dawniejszych 1); zakładano milcząco, że efekt ten sprowadza się do działania jonizacvjnego elektronów, emitowanych przez powietrze w ewnątrz kamery jonizacyjnej, zaniedbywano natomiast znacznie większy skutek elektronów, wchodzących do kamery razem z promieniami y.

W doświadczeniach naszych prąd jonizacyjny był większy, gdy działki kamery przegrodzone były blaszkami z ołowiu, niż wtedy, kiedy blaszki te zastępowano płytkami glinowemi: stosunek prądów, po odjęciu efektu powietrznego, wynosił 1,8. Na podstawie tego stosunku możemy wyliczyć stosunek emisyj maksymalnych obu metali w sposób następujący. Oznaczamy przez  $A_1$  i  $A_2$  emisje "wyjściowe" glinu i ołowiu, zaś przez  $E_1$  i  $E_2$  — ich emisje "wejściowe", przez  $r_1$  i  $r_2$  współczynniki odbicia elektronów na powierzchniach glinu i ołowiu. Ze względu na małą głębokość (1 cm) działek kamery jonizacyjnej elektrony, wyrwane z metalu, ulegają odbiciom wielokrotnym; prąd jonizacyjny jest zatem proporcjonalny do

$$A + E + Ar + Er + Ar^{2} + Er^{2} + \dots = \frac{A + E}{I - r} = \frac{I}{I - r}$$
 (I)

Mamy zatem:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{I}{1.8} \frac{I - r_1}{I - r_2}$$
(2)

1) 1. c.

Współczynnik odbicia r jest funkcją prędkości elektronów. Z teorji efektu Comptona wnioskujemy, że prędkości elektronów, uwolnionych przez promienie  $\gamma RaC$ , którym po przejściu przez 4 cm Pb należy przypisać przeciętną długość fali 6,6 j. X, zawarte są niemal w tych samych granicach, co promienie  $\beta RaE$ . Współczynniki odbicia tych promieni  $r_1$  i  $r_2$  równają się odpowiednio 0,3 i 0,65 i te wartości podsta-

wimy do wzoru (2). Otrzymujemy  $I_1/I_2 = \frac{0.7}{1.8.0.35} = 1.11$ . Widzimy,

że emisje maksymalne obu metali są bardzo do siebie zbliżone, co jest w zgodności z wynikami Prelingera i Enderle'go. W celu kontroli powyższego wyniku wykonaliśmy doświadczenie, w którem naczynie jonizacyjne posiadało, naprzemian, płytki glinowe i blaszki ołowiane. I w tym przypadku elektrony doznają odbić wielokrotnych: różnica polega na tem, że prawdopodobieństwo odbicia się elektronu wynosi kolejno  $r_1, r_2, r_1$  itd. Oznaczmy przez N prąd jonizacyjny w tym przypadku, przez L i M prąd jonizacyjny, płynący między samemi tylko płytami glinowemi lub samemi tylko blaszkami ołowianemi, przez s stosunek emisyj maksymalnych glinu i ołowiu. Prosty rachunek prowadzi do wzoru:

 $\frac{2 N}{L+M} = \frac{\mathbf{I} + r_1 + s (\mathbf{I} + r_2)}{\mathbf{I} - r_1 + s (\mathbf{I} - r_2)} \frac{(\mathbf{I} - r_1) (\mathbf{I} - r_2)}{\mathbf{I} - r_1 r_2} = 0,88 \ (s = \mathbf{I}, \mathbf{I}; r_1 = 0,3; r_2 = 0,65).$ Doświadczenie dało 2N/(L+M) = 0,9, w dobrej zgodności z wartością wyliczoną.

Pozostaje nam jeszcze dokonać przejścia od emisji maksymalnej do emisji całkowitej. Jak było powiedziane wyżej, potrzebna jest do tego znajomość współczynnika absorpcji elektronów Comptonowskich w materji pochłaniającej; nie chodzi przytem o bezwzględną wartość tego współczynnika, lecz o postać jego zależności od liczby atomowej. Opierając się na analogji "widma" elektronów Comptonowskich do widma promieni  $\beta$  RaE, przyjmiemy, że zależność ta jest taka sama, jak w przypadku współczynnika absorpcji promieni  $\beta$  RaE. G. Fournier<sup>1</sup>) podał wzór:

$$\frac{n}{n} = a \ (105 + Z),$$

gdzie  $\mu$  jest współczynnikiem absorpcji promieni  $\beta$  RaE,  $\varrho$  — gęstością. Wzór ten przekształcimy tak, aby dotyczył współczynnika absorpcji  $\mu$ , odniesionego do jednego elektronu pierwiastka pochłaniającego. Otrzymujemy

$$m_e = a \ (105 + Z) \ \frac{A}{Z}$$

<sup>1)</sup> G. Fournier, Thèses, Paris, 1927.

Emisja maksymalna I (opuszczamy, dla krótkości, tu i w ustępie poprzednim indeks max) jest proporcjonalna do  $\sigma'/\mu = \sigma'_{el}/\mu_{e}$ . Przyjmując za podstawę do wyliczenia, w przypadku Pb, Ag i Fe, wyniki E n d e rl e g o, zaś w przypadku Pb i Al, wyniki własne, otrzymujemy tabelkę następującą:

Tabelka III.

Metal	Pb	Ag	Fe	Al
Ι	1	1	1	1,1
He	4730	352a	283a	245a
$K\sigma'$	I,67	I,33	I,0	0,95 ( $K = stala$

Zestawiając liczby tabelki III z odpowiedniemi liczbami tabelki II, stwierdzamy dobrą zgodność w przypadku Pb, Ag, Fe; natomiast niema zgodności w przypadku Al. Wyżej przytoczyliśmy powody, dla których nie przywiązujemy wagi do liczby, dotyczącej glinu, wyliczonej z danych Prelingera. Sądzimy, że zgodność obu metod w przypadkach, wzbudzających zaufanie, uprawnia nas do stosowania metody emisji maksymalnej tam, gdzie dane doświadczalne są wyraźne. Przyjmujemy zatem, że liczby w ostatnim wierszu tabelki III przedstawiają zależność współczynnika o', od liczby porządkowej. Zauważymy, że anomalja glinu zniknęła i że  $\sigma'_{e}$  jest w całym obszarze rosnącą funkcją liczby porządkowej. Należy podkreślić, że funkcja ta rośnie o wiele szybciej, niż  $\sigma_c$ , współczynnik absorpcji, wyznaczany na podstawie spadku natężenia promieni 7: współczynnik ten wzrasta od Al do Pb tylko o 30%, gdy σ', o 74%. Zaznaczaliśmy wyżej, że sposoby, oparte na pomiarach jonizacji, prowadzić mogą tylko do przybliżonego wyznaczenia współczynników o'. Zwłaszcza w przypadku pierwiastków ciężkich wartości  $\sigma'_{e}$  otrzymane zapomocą metod jonizacyjnych, mogą być większe od rzeczywistych. W istocie, wystarcza, by promienie y zawierały pewną domieszkę promieniowania długości fali rzędu 20-30 j. X, by wystąpił wyraźnie efekt fotoelektryczny, który w przypadku fal długości kilku j. X można całkowicie zaniedbać. Absorpcja fotoelektryczna wzrasta nadzwyczaj szybko wraz z liczbą porządkową; jeżeli zatem część obserwowanej przez nas emisji jest pochodzenia fotoelektrycznego, zrozumielibyśmy, dlaczego emisja ta wzrasta wraz z liczbą porządkową szybciej, niż współczynnik absorpcji, wyznaczony na podstawie spadku natężenia monochromatycznych promieni y. Wprawdzie po przepuszczeniu promieni 7 przez 4 cm ołowiu składniki długofalowe promieniowania źródła są w znacznym stopniu osłabione, niemniej składniki te istnieją, a pewnej ich ilości dostarcza sam proces monochromatyzacji, gdyż powstają one w efekcie Comptona, a chociaż wtedy odchylają się od wiązki, to jednak część ich wpada do kamery jonizacyjnej. Na podstawie stosunków geometrycznych możemy ocenić górną granicę względnej wagi efektu fotoelektrycznego; przekonywamy się, że można położyć na jego karb znaczną część odchylenia między przebiegiem wartości  $\sigma'_e$ i Miemniej, wydaje się rzeczą niewątpliwą że  $\sigma'_e$ , podobnie jak  $\sigma_e$ wzrasta wyraźnie wraz z liczbą porządkową, wbrew wymaganiom teorji Kleina-Nishiny. Narzuca się zatem wniosek, który w formie hypotetycznej wyraziliśmy już we wstępie, mianowicie:

Jedno z dwojga: albo istnieje emisja elektronowa jądra pod wpływem twardych promieni $\gamma$ , t. j. dezintegracja jądra nowego typu, albo teorja Kleina-Nishiny jest błędna.

Pracownia Radjologiczna im. Mirosława Kernbauma Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Rekopis otrzymany dn. 23 stycznia 1932.

I. Niewiedzka.

# O wydajności odskoku $\beta$ .

Sur le rendement du recul  $\beta$ .

Résumé.

J'ai étudié l'influence de la nature du récepteur et du substratum de la source sur le rendement du recul du RaC. La méthode différait en quelques points de celle adoptée par M-lle Muszkat<sup>1</sup>) et suivie ensuite, avec certaines modifications, par d'autres auteurs.<sup>2</sup>) Dans mes expériences la distillation du dépôt actif, nécessaire à la préparation de la source du recul, se faisait dans un appareil séparé et la source était transportée ensuite dans l'appareil destiné à l'étude du recul. Cette précaution avait pour but d'éviter la contamination radioactive qui constitue une source d'erreur dans les déterminations du rendement du recul. L'appareil pour l'étude du recul était aménagé de manière à permettre plusieurs expositions successives des récepteurs différents, avec la même source. Généralement on faisait 4 expositions de 5 minutes, toutes à la température ordinaire; dans certaines expériences, l'un des disques récepteurs était maintenu à la température de l'air liquide, grâce à un dispositif auxiliaire qu'on pouvait facilement adapter à l'appareil. Pour déterminer le rendement on comparait l'activité de la source et des récepteurs dans la même chambre d'ionisation, mais à des instants différents et on en déduisait, par des procédés habituels, les quantités relatives de RaB sur la source et de RaC sur les récepteurs. Les résultats obtenus avec des sources et des récepteurs de nature différente sont résumés dans les tables I et II.

### Table I. Récepteurs - laiton.

Métal	du substratum de la	sou	irce				Aluminium	Laiton	Argent
	Rendement en %						19,5	11,6	9.7

1) A. Muszkat, Journ. de Phys. (6) 2, 93, 1921.

<sup>2</sup>) A. W. Barton, Phil. Mag. (7) 1, 835, 1926; 2, 1213, 1921; K. Donat et K. Philipp, ZS. f. Phys., 45, 512, 1927, Naturwiss., 22 Juin 1928; L. Wertenstein, C. R. 188, 1045, 1929.

#### Table II. Source -- aluminium.

Métal du récepteur	Al	Zn = 1	aiton	Pb	Ni	Fe	Си	Bi	Ag	.A.u
Rendement en %	II,2	16,5	τ <b>6</b> ,4 1	19,4	24	25	28	32	51	62

Il est remarquable que l'ordre dans lequel les métaux se rangent suivant les rendements croissants est à peu près identique à celui dans lequel augmente leur électropositivité. On voit aussi que cet ordre est inverse à celui qu'on obtient en faisant varier la nature de la source, au lieu de celle du récepteur. Ce dernier fait s'interprète sans difficulté si on réfléchit qu'un métal qui exerce des forces d'adsorption puissantes sur les atomes de *RaC* doit empêcher leur libération de la surface s'il constitue la source et au contraire les fixer facilement s'il constitue le récepteur.

Toutes ces valeurs élevées du rendement ayant été obtenues avec des récepteurs maintenus à la température ambiante, il paraissait peu probable a priori que l'abaissement de la température pût amener une augmentation notable du rendement. Cette conclusion a été confirmée par des expériences, dans lequelles un des disques était maintenu à la température de l'air liquide.

J'ai fait quelques expériences destinées à éclaircir la cause des petits rendements obtenus par Barton et Donat et Philipp. Ces auteurs ayant travaillé avec des expositions longues (de l'ordre de 1 heure), j'ai pensé d'abord que la source subit au cours du temps des changements des conditions superficielles qui conduisent à une fixation plus forte des atomes de RaC. Pour vérifier ce point, j'ai fait quelques séries des expositions espacées des intervalles de 15 minutes, mais les rendements obtenus sur les récepteurs successifs étaient sensiblement égaux, ce qui prouve que l'hypothèse du "vieillissement" des sources doit être rejetée. D'autre part j'ai fait des expériences dans lesquelles je faisais varier la durée de l'exposition des différents récepteurs et j'ai trouvé que le rendement diminue notablement lorsque la durée de l'exposition augmente et dans les cas des expositions longues (env. I heure) est du même ordre que celui trouvé par les auteurs cités plus haut. Il n'y a donc pas de contradiction essentielle entre leur résultats et ceux obtenus par moi, mais il reste à expliquer à quoi est due cette diminution du rendement. Cette question fera l'objet des expériences ultérieures.

Manuscrit reçu le 23 janvier 1932.

Punktem wyjścia niniejszej pracy była rozbieżność między wynikami, dotyczącemi wydajności odskoku 5, otrzymanemi z jednej strony przez Bartona<sup>1</sup>), Donata i Philippa<sup>2</sup>), z drugiej strony przez Muszkatównę<sup>3</sup>) i Wertensteina<sup>4</sup>).

Przypomnieć tu należy, że wydajność odskoku  $\beta$  definiujemy, jako stosunek liczby atomów danego typu, opuszczających powierzchnię ciała stalego, na którem złożony jest ich pierwiastek macierzysty, ulegający przemianie  $\beta$  i schwytanych na powierzchni innego ciała, t. zw. receptora, do połowy liczby atomów, powstających w tej przemianie. Podstawą tej definicji jest okoliczność, że tylko połowa liczby atomów zdobyć może w akcie rozpadu prędkość, skierowaną od powierzchni nazewnątrz. Możemy również mówić o wydajności w danym kącie bryłowym, rozumiejąc przez nią stosunek liczby atomów, wyrzuconych w obrębie tego kąta i schwytanych przez receptor, do liczby atomów, zdobywających prędkości początkowe, których kierunki leżą wewnątrz tego samego kąta bryłowego. Ponieważ rozpad promieniotwórczy jest zjawiskiem izotropowem, ta ostatnia liczba tak się ma do całkowitej liczby powstających atomów, jak wielkość kąta bryłowego do 47.

Pierwiastkami badanemi byly RaC, powstający w przemianie  $\beta$ RaB (Muszkatówna, Barton, Wertenstein), oraz ThC, powstający w przemianie  $\beta$  ThB (Donat i Philipp).

Autorowie pierwszej wspomnianej grupy otrzymali, jako wydajność odskoku  $\beta$ , liczby wahające się od 0,02 do 0,06. Natomiast według M u s z k a t ó w n y i W e r t e n s t e i n a wydajność waha się między 0,20 i 0,50. Ponadto D o n a t i P h i l i p p twierdzą, że wydajność wzrasta do 0,3, jeżeli receptor oziębiony zostaje do temperatury ciekłego powietrza. W e r t e n s t e i n nie potwierdza tego efektu; jest to zrozumiałe, gdyż w jego doświadczeniach wydajność jest już bardzo wysoka, gdy receptor posiada temperaturę pokojową. Natomiast W e r t e n s t e i n znajduje, że wydajność zależy w wysokim stopniu od stanu powierzchni i natury chemicznej receptora i podłoża substancji macierzystej, którą dla skrócenia będę nazywała "źródłem".

Rozbieżności te są tembardziej uderzające, gdy się zważy, że metodyka wszystkich wspomnianych prac jest w zasadzie jednakowa. Została ona opisana po raz pierwszy przez Muszkatównę i polega na sporządzaniu źródła przez destylację osadu promieniotwórczego, złożonego na blaszce platynowej zwykłą metodą aktywacji w radonie lub toronie. Znaczenie destylacji wynika stąd, że, jak to wyjaśniły doświadczenia Jędrzejowskiego, grupy atomów promieniotwórczych.

<sup>1)</sup> A. W. Barton, Phil. Mag. (7) 1, 835, 1926; 2, 1273, 1920.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) K. Donat i K. Philipp. ZS. f. Phys., 45, 512, 1927; Naturwiss. 22, VI, 1928.

<sup>3)</sup> A. Muszkat, Phil. Mag. (6) 39, 690, 1920.

<sup>4)</sup> L. Wertenstein, C. R. 188, 1045, 1929.

z których składa się osad radonu lub toronu, i które w wysokim stopniu hamują odskok  $\beta$ , zostają podczas destylacji rozbite na atomy i w tej postaci osiadają na źródle.

Poza wspomnianemi wspólnemi cechami istnieją jednak między wymienionemi pracami różnice, w których niewątpliwie szukać należy przyczyny otrzymanych różnych wyników. Jeżeli destylację wykonywamy w tem samem naczyniu, w którem następnie badamy odskok, to RaB (wzgl. ThB) nie osiada wyłącznie na źródle, choćby ono otaczało ze wszystkich stron blaszkę platynową, lecz ulega rozproszeniu, osiadając na ściankach naczynia. Ścianki te stają się dodatkowem źródłem odskoku  $\beta$ ; receptor ulega "infekcji promieniotwórczej" w stopniu, który trudno uwzględnić w obliczeniu wydajności. Jasną jest rzeczą, że infekcja prowadzi do zbyt wysokiej wartości wydajności, toteż wysiłki Bartona oraz Donata i Philippa skierowane były ku uniknięciu tego źródła błędu. W tym celu autorowie ci przechowują receptor podczas destylacji w części naczynia, którą można oddzielić szczelnie od części, w której zachodzi destylacja; podczas ekspozycji zbliżają go do źródła tak, że razem z nim tworzy zamknięta całość, do której nie moga dostać się atomy, odrzucane przez ścianki. W metodzie tej receptor chwyta atomy, wyrzucone w kącie bryłowym, zbliżonym do  $2\pi$ , jest to więc metoda wyznaczania wydajności całkowitej, gdy tymczasem w doświadczeniach Muszkatówny i Wertensteina receptor tworzy ze źródłem kąt bryłowy niewielki, zawierający kierunki zbliżone do normalnej powierzchni źródła; jest to więc metoda wyznaczania wydajności w danym kącie bryłowym. Jest rzeczą możliwą, że wydajność w kierunkach skośnych jest znacznie mniejsza, z powodu małej energji odskoku  $\beta$ , od wydajności w kierunku prostopadłym. Okoliczność ta może tłumaczyć częściowo wspomnianą różnicę wyników.

Inna różnica w technice doświadczalnej polega na tem, że Barton oraz Donat i Philipp wystawiali receptor na działanie odskoku w ciągu czasu długiego, rzędu godziny, gdy tymczasem w pracach, wykonywanych w Warszawie, czas ekspozycji nie przekraczał 10 minut.

Celem niniejszej pracy było, z jednej strony, rozwinięcie wyników, otrzymanych przez Wertensteina, z drugiej strony wyjaśnienie wspomnianej rozbieżności w sprawie wydajności odskoku  $\beta$ .

2. Metoda i opis aparatury.

Jak wspomniano wyżej, głównem źródłem błędu w badaniach nad odskokiem  $\beta$  jest infekcja promieniotwórcza, t. j. powstawanie, obok źródła głównego, źródeł wtórnych, z których dostaje się na receptor *RaC* w ilości, nie dającej się dokładnie obliczyć. Barton oraz Donat i Philipp unieszkodliwiają infekcję tem, że chronią receptor od źródeł wtórnych. Ponieważ jednak źródła te powstają podczas destylacji, infekcji uniknąć można w sposób radykalny, sporządzając źródło, t. j. wykonywając destylację, w osobnem naczyniu, i przenosząc następnie to źródło do przyrządu, w którym badamy odskok. Wstępne doświadczenia W ertensteina okazały, że sposób ten nie powoduje zmniejszenia wydajności

odskoku, chociaż podczas przenoszenia źródło styka się z powietrzem. Przyrząd do destylacji (rys. 1) składał się z rurki szklanej, zamykanej szlifowanym korkiem, w który wlakowana była oprawka ebonitowa z dwoma prętami mosieżnemi, służacemi za elektrody. Do pretów przytwierdzano blaszkę platynową grubości 0,01 mm, szerokości 3 mm, całkowitej długości 20 mm, zagiętą dwa razy pod prostym katem. Cześć środkowa była uprzednio z jednej - dolnej strony pokryta RaB w ilości, równoważnej kilku milicurie, zapomocą zwyklego sposobu aktywacji w radonie. Nawprost blaszki, w odległości I mm pod jej stroną aktywną, znajdował się krażek metalowy średnicy 6 mm, który miał służyć za źródło odskoku. Po zamknięciu przyrządu i zrobieniu w nim próżni, ogrzewano blaszkę elektrycznie do temperatury, zbliżonej do 500°C, na przeciąg 1/2 minuty, poczem otwierano przyrząd i krążek przenoszono do aparatu, w którym badano wydajność odskoku ß.

Aparat ten był skonstruowany tak, aby można było dokładnie ustalić początek i koniec ekspozycji, oraz skierowywać kolejno odskok z tego samego źródła, w tych samych warunkach, na kilka receptorów. Możność korzystania z tego samego źródła w kilku ekspozycjach jest koniecznym warunkiem porównawczego badania wpływu powierzchni receptora na



Rys. 2.

wydajność, gdyż mimo wszelkie starania, źródła identyczne, sporządzone w ten sam sposób, dają w tych samych warunkach wyniki zbliżone, niemniej wahające się w dość szerokich granicach. Aparat był zasadniczo przystosowany do badania czterech receptorów tego samego kształtu, w temperaturze pokojowej; zapomocą drobnej modyfikacji można było osiągnąć to, że jeden z receptorów pozostawał w temperaturze ciekłego powietrza. Rys. 2 przedstawia przekrój przyrządu z przystosowaniem do badania wpływu temperatury ciekłego powietrza. Przyrząd składa się z dwóch cylindrycznych naczyń mosiężnych, średnicy 65 mm. Pokrywa

Rvs. 1

dolnego i dno górnego naczynia są doszlifowane do siebie i posiadają po jednym ekscentrycznie umieszczonym otworze średnicy 20 mm. Przez obrót szlifu C można sprawić, by otwory te nakładały się na siebie; w naczyniu dolnem umieszcza się krążek  $k_0$ , grający rolę źródła, który zapomocą szlifu D możemy skierować na otwór lub odwrócić o 180°. W tem ostatniem położeniu przegroda p prawie całkowicie zamyka otwór, uniemożliwiając (jak okazało doświadczenie) przedostawanie się atomów rozproszonych na receptor. Górną część możemy oddzielić w razie potrzeby. zapomocą szlifu C. W części tej znajdują się receptory  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , krażki o średnicy 19,5 mm, przymocowane do wyciętej podstawy, przytwierdzonej do pręta. Receptor  $k_i$  oziębiany jest przez nalanie ciekłego powietrza do rurki R, do której dna jest przytwierdzony. Zapomocą szlifu B ustawiamy kolejno receptory ponad otwór łączący obie części aparatu. W fazie początkowej naczynie górne jest oddzielone, źródło zaś skierowane nadół. Zapomocą rurki s, połączonej z pompą molekularną G a e d e g o, robimy próżnię w obu naczyniach (górne posiada urządzenie do ewakuacji niepokazane na rysunku), poczem odwracamy krążek  $k_0$  do góry i zaczynamy ekspozycje. Każda ekspozycja trwa dokładnie 5 minut. Ponieważ obracanie wielkiego szlifu B jest niedogodne, a było konieczne tylko w doświadczeniach nad wpływem niskiej temperatury, w innych doświadczeniach rurka R została usunięta, a zamiast wyciętej podstawy (rys. 3) z 3 receptorami, wstawiono podstawe (rys. 4) z 4 krążkami. Krążki te nastawiano na otwór przez obrót małego szlifu szklanego A, kontrolowany zapomocą wskazówki S.



Ponieważ wydajność odskoku zależy w dużej mierze od stanu próżni przeto jest rzeczą konieczną mieć nad nią ciągłą kontrolę. Zastosowano w tym celu metodę opartą na zależności przewodnictwa cieplnego powietrza od stanu rozrzedzenia. Miarą tego przewodnictwa była prędkość parowania ciekłego powietrza w naczyńku D e w a r a, przylutowanem do górnego naczynia (N, rys. 2). Naczyńko po napełnieniu ciekłem powietrzem zamykano korkiem gumowym, w który wstawiona była rurka, prowadząca do jednego z ramion manometru rtęciowego (rys. 5). Powyżej po-

254

ziomu rtęci znajdowała się boczna rurka kapilarna, przez którą odpływalo nazewnątrz powietrze, parujące w naczyńku Dewara. Wewnątrz manometru wytwarzała się stała nadwyżka ciśnienia, proporcjonalna do prędkości parowania, a zatem do przewodnictwa cieplnego gazu między ściankami naczyńka. Metoda ta okazała się bardzo czuła, gdyż pozwalała na natychmiastowe wykrycie pogorszenia się próżni. Urządzenie to było wycechowane zapomocą miarki M a c Le o da; zmianie ciśnienia o I bar odpowiadała zmiana ciśnienia w manometrze o I cm Hg.



 Sposób wyznaczania wydajności.

Niech będzie  $\infty$  kąt bryłowy, pod którym receptor widziany jest ze środka źródła,  $B_0$  —

liczba atomów RaB na źródle w chwili rozpoczęcia ekspozycji,  $C_1$  – liczba atomów RaC w chwili – o t późniejszej – ukończenia ekspozycji. Wydajność r dana jest przez wzór

$$\frac{I}{r} = \frac{\omega}{4\pi C_1} \cdot \frac{B_0 b}{e - b} \begin{pmatrix} -bt & -a \\ e & -e \end{pmatrix}; (b, c - \text{stałe promieniotwórcze } RaB_1 RaC).$$

We wzorze tym zaniedbujemy ze względu na małe wymiary źródła okoliczność, że receptor tworzy różne kąty bryłowe z różnemi punktami powierzchni źródła. Ponieważ we wzorze występuje tylko stosunek  $B_0/C_1$ , przeto absolutne wyznaczanie tych wielkości nie jest konieczne. Źródło jest zawsze wiele razy aktywniejsze od receptora, niemniej, w celu uniknięcia poprawek, pomiary aktywności wykonywamy w tem samem naczyczyniu jonizacyjnem, typu "do promieni "", połączonem z elektrometrem i kwarcem piezoelektrycznym. Innemi słowy, porównywamy bezpośrednio ilości RaC na źródle i na receptorze. Ilość RaB na źródle wyliczamy, na podstawie krzywej rozpadu, otrzymanej doświadczalnie, zapomocą znanych wzorów"). Pomiary aktywności receptora wykonywane są natychmiast po wyjęciu z przyrządu, pomiary źródła w kilka godzin później, gdy promieniowanie RaC na źródle staje się porównywalne z promieniowaniem RaC na receptorze. Dla przykładu podaję typowe obliczenie wydajności.

 $<sup>^{\</sup>rm I})$  p. np. L. Wertenstein. O analizieradjoaktywnej, Sprawozd, T. N. W-1910.

Doświadczenie z 28. X. 1930. Źródło — krążek glinowy, receptor — mosiądz. Ekspozycja — 5 minut. Funkcja  $(e^{-bt}-e^{-ct})$  : (c-b) = 9,88,  $w/4\pi = 0.0562$ .

Ilość *RaC* na receptorze (w jednostkach względnych) w 30,5 min. po skończeniu ekspozycji — 3,558. Ilość *RaC* (*C*<sub>1</sub>) w chwili skończenia ekspozycji — 3,558  $e^{+e.30,5}$  = 10,70. "Aktywność" *Bb RaB* na źródle w chwili 276,5 min. od początku ekspozycji = 0,065. "Aktywność" — *B*<sub>0</sub>*b* źródła (*RaB*) w chwili początkowej 0,065. $e^{b.276,5}$  = 86,6. *B*<sub>0</sub>*b*.  $\emptyset/4\pi$  ( $e^{-bt} - e^{-ct}$ ) : (c-b) = 86,6. 9,88. 0,0562 = 48. Wydajność: 10,7/48 = 0,22.

4. Doświadczenia i ich wyniki.

W pierwszej części mojej pracy badałam wpływ natury źródła i receptora na wydajność. W doświadczeniach, których celem było zbadanie wpływu natury źródła, używałam receptorów jednakowych, mianowicie krążków z mosiądzu, których powierzchnia była zdzierana na tokarni bezpośrednio przed ekspozycją. W trzech kolejnych doświadczeniach, użyłam, w charakterze źródła, świeżo staczanych krążków: glinowego, mosiężnego i srebrnego. Przeciętna wydajność na receptorach wynosiła odpowiednio: 0,195, 0,1165, 0,097.

W doświadczeniach, mających na celu wykazanie roli metalu receptora, używałam stale, jako źródła, krążka glinowego, dającego największą wydajność. Receptorami były świeżo staczane krążki z glinu, cynku, mosiądzu, ołowiu, niklu, żelaza, miedzi, bizmutu, srebra, złota. Nie były to metale chemicznie czyste; nabywane były w składach technicznych. Przeciętne wydajności r wyliczone z wielkiej liczby doświadczeń, zebrane są w tabelce 1.

### Tabelka 1.

Metal glin cynk mosiądz ołów nikiel żelazo miedź bizmut srebro złoto 0,112 0,165 0,164 0,194 0,24 0,25 0,28 0,32 0,51 0,62

Uszeregowanie metali według wzrastającej wydajności jest niemal identyczne z tem, jakie spotykamy w szeregu Volty. Na uwagę zasługuje także okoliczność, że metale, które dają większą wydajność, jako receptory, dają mniejszą wydajność, jako źródła. Całkowite wyjaśnienie zauważonych efektów wychodzi poza ramy niniejszej pracy; nasuwają się jednak pewne uwagi natury ogólnej. Energja kinetyczna atomów odskoku  $\beta$  jest niewielka; górną jej granicę możemy wyliczyć, zakładając podobnie, jak to czynimy w rozważaniach nad odskokiem  $\beta$ , że pęd atomu równy jest pędowi cząstki  $\beta$ , która wyrzucona jest w uważanej przemianie. Ponieważ prędkości cząstek  $\beta$  wahają się w szerokich

granicach, możemy ustalić tylko średnią wartość maksymalnej energji kinetycznej atomów odskoku; w przypadku atomów RaC jest ona rzędu wielkości 1,6 wolt-elektronów, a zatem rzędu wielkości energji wiązań chemicznych. Stąd wynika, że energja kinetyczna atomu, opuszczającego powierzchnię, która go przyciąga siłami chemicznemi lub adsorpcyjnemi, musi być mniejsza od owej energji maksymalnej a nawet zdarzyć się może, gdy siły te są znaczne, że część atomów nie będzie w stanie oderwać się od powierzchni. Im siły adsorpcyjne są większe, tem mniejszy ułamek atomów będzie zdolny je przezwyciężyć, tem mniejsza będzie wydajność odskoku. Z drugiej strony, atomy odskoku, padające na receptor, zachowują się, ze względu na swą małą energię kinetyczną, jak atomy pary metalu (w danym przypadku Bi), i prawdopodobieństwo schwytania ich przez receptor jest tem większe, im większe są siły adsorpcyjne, wywierane na nie przez powierzchnię receptora. W ten sposób rozumiemy łatwo, dlaczego "dobry receptor jest złem źródłem i odwrotnie". Natomiast w dzisiejszym stanie wiadomości o kondensacji par metali, nie mamy dosyć materjału do zrozumienia, dlaczego siły adsorpcyjne rosną w tym samym porządku, co potencjał elektrochemiczny.

Następna część pracy dotyczyła wpływu niskich temperatur na wydajność. W doświadczeniach, poświęconych temu zagadnieniu, jeden receptor był utrzymywany w temperaturze ciekłego powietrza, pozostałe — w temperaturze pokojowej. W jednej serji doświadczeń receptory były z mosiądzu, w innej — z bizmutu. Żadnego wyraźnego wpływu oziębienia nie dostrzegłam, co stoi w sprzeczności z wynikami D o n a t a i P h i l i p p a, którzy otrzymywali Io-krotny wzrost wydajności na receptorze, oziębionym do temperatury ciekłego powietrza.

Wykonałam kilka doświadczeń, mających na celu wyjaśnienie rozbieżności między mojemi wynikami, a wynikami Donata i Philippa; w doświadczeniach tych ograniczyłam się do sprawy wydajności w temperaturze normalnej. Nasuwała się myśl, że mała wydajność, jaką otrzymywali ci autorowie, stoi w związku z długością czasu ekspozycji. Można było np. przypuszczać, że w źródle zachodzą zczasem pewne zmiany, wyrażające się we wzroście sił adsorpcyjnych, a zatem prowadzące do spadku wydajności. Celem sprawdzenia tego przypuszczenia, wykonywałem z tem samem źródłem 4 ekspozycje, jednak nie następujące bezpośrednio po sobie, lecz oddzielone odstępami 15 minutowej przerwy. Okazało się, że żadne regularne zmniejszenie wydajności nie zachodzi. Wobec tego wykonałem kilka seryj doświadczeń, w których ekspozycje następowały po sobie bezpośrednio, trwały jednak coraz dłużej (1, 5. 10, 25, 52 min.). Okazało się, że istotnie wydajność spada w sposób wybitny, gdy czas ekspozycji wzrasta. Ekspozycje najdłuższe dawały wydajność tego samego rzędu (0,015), co w doświadczeniach Bartona

17

oraz Donata i Philippa. Wynik ten jest o tyle zadowalający, że usuwa sprzeczność między moją pracą i pracami cytowanemi, natomiast jego interpretacja nasuwa poważne trudności. Jest rzeczą niezrozumiałą, dlaczego np. 4 kolejne ekspozycje 5-minutowe dają razem na 4-ech receptorach o wiele więcej RaC, niż jedna ekspozycja 20-minutowa na jednym receptorze. Do wyjaśnienia tej sprawy niezbędne są nowe doświadczenia.

Praca niniejsza została wykonana w pracowni radjologicznej im. M irosława Kernbauma Towarzystwa Naukowego Warszawskiego. Kierownikowi pracowni, prof. dr. L. Wertensteinowi, składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu i za wskazówki, udzielane mi w toku wykonywania pracy.

Rekopis otrzymany dn. 23 stycznia 1932.

M. Żyw.

# Ładunek atomów odskoku radu D.

On the charge of recoil-atoms of Ra D.

Summary.

The evidence on the charge carried primarily by the recoil-atoms is conflicting. Most of experimental work refers to atoms of RaD, recoiling from  $Ra\ C$ . Wood and Makower<sup>1</sup>), using a magnetic deflection method, have found that the  $Ra\ D$  atoms carry a unit positive charge. On the other hand, Wertenstein<sup>2</sup>) examined by means of a Faraday cylinder the total charge carried in a high vacuum by the recoil-atoms of  $Ra\ D$  and concluded that they were initially uncharged but gained a positive charge by passing through a small thickness of matter. I am informed that Mc Gee working at the Cavendish Laboratory, repeated recently Wertenstein's experiments in a improved form and found that the zero effect was due to the compensating presence of negative ions. If the ions were eliminated, the charge of the recoil-atoms appeared to be equal to the unit of positive charge.

It seems that the most reliable method is the method of magnetic deflection used by Wood and Makower, on condition that the vacuum is so good that the recoil-atoms do not suffer any collisions before reaching the photographic plate. This means that the pressure should be essentially below I bar. Wood and Makower's experiments were performed in 1915 and it seemed desirable to repeat them in a form which would satisfy the modern requirements of the high vacuum technique.

In my experiments the main part of apparatus containing the slit and the Schumann plate was evacuated many hours before the experiment was performed and the vacuum tested by means of a Knud

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 30, 811, 1915.

<sup>2)</sup> C. R. de la Soc. Scient. de Vars. 8, 327, 1915.

s e n gauge. The source — a platinum wire coated with RaB + RaC — was introduced into an additional small volume separated from the main apparatus by a ground joint. The small quantity of air which entered during the introduction of the source was removed rapidly, the wire heated electrically in order to set free any adsorbed air or radon and the ground joint turned in such a way that the two parts communicated freely and a beam of  $\alpha$ -particles and recoil-atoms was allowed to pass through the slit and fall on the Schumann plate. During the exposure which lasted for 70 minutes a magnetic field of 12 000 gauss was applied normally to the beam.

The results are shown on fig. 3, 4, 5. Fig. 3 was obtained when the pressure in the apparatus was of the order of o,i bar. The strong line is due to *a*-rays. The weak line corresponds to the undeflected beam. Between the two, but nearer to the *a*-line, there is a still weaker band. I attribute the undeflected line to the uncharged recoil-atoms and the band to atoms carrying a unit positive charge. The fact that the deflection of the band is more than one half of the deflection of the *a*-line, indicates that the charged atoms experience a loss of velocity. The obvious interpretation is that the recoil-atoms leave the wire uncharged, if they were initially present on its surface; atoms resulting from the decay of parent atoms situated in deeper layers of the wire (which penetrated there owing to the recoil of *RaB* from *RaA*), gain the positive charge in collisions with the atoms of the metal constituting the wire.

In order to make sure that the weak lines are really due to recoilatoms, half of the Schumann plate was covered with a very thin mica foil. One can see (fig. 5) that the *a*-line occupies still the whole width of the plate while the weak lines are present only on the uncovered half. This is just what would be expected of recoil-atoms, as they are unable to penetrate even through the thinnest foils of mica.

Fig. 4 refers to the case when the pressure in the apparatus was 5 bars. The two weak lines are now of equal intensity, they are both diffuse and the sum of their intensities is distinctly smaller than in the former case. If seems probable that the general weakening is due to the scattering of the recoil-atoms away from the beam, and perhaps also to the fact that some of them gain a double positive charge, while the fact that the undeflected line is the more affected one, points to the conclusion that the proportion of uncharged atoms is greatly diminished by the effect of collisions with gas molecules.

All these results substantiate the conclusions reached by Wertenstein in his quoted paper. Wood and Makower's results may be due to the fact that the vacuum in their apparatus was not high enough. It is more difficult to account for the disagreement of present work with that of M c Gee.

Miroslaw Kernbaum Radiological Laboratory of the Scientific Society of Warsaw, December 1, 1931.

Manuscript received January 23rd 1932.

Odskok atomów Ra D związany jest ze zjawiskiem wysyłania promieni " przez atomy Ra C. Ładunek cząstki ", jak wiadomo, wynosi dwa ładunki elementarne, zaś całkowity ładunek atomu równa się zeru: należało się więc spodziewać ujemnego ładunku atomów odskoku. Jednak doświadczenie tego nie potwierdza. Okazało się, że w powietrzu pod ciśnieniem normalnem nabój atomów odskoku « (prawdopodobnie tvlko części odskoku) jest dodatni. S. Ratner<sup>1</sup>) w r. 1912 wykazał, iż atomy odskoku mają ruchliwość jonów dodatnich o I ładunku elementarnym. Szczegółowe prace nad ładunkiem odskoku Ra B i D w próżni wykonali L. Wertenstein,2) W. Makower i S. Russ<sup>3</sup>), W. Makower i Walmsley<sup>4</sup>) oraz Wood i Makower<sup>5</sup>). Wertenstein posługiwał się w swej pracy przyrządem podobnym do puszki Faradaya. Na ściankach puszki zbierano atomy i mierzono ich całkowity ładunek. Na zasadzie swych pomiarów Wertenstein doszedł do wniosku, że atomy odskoku Ra D są nienaładowane, jeżeli jednak atomy te w drodze swej od źródła do puszki zderzają się z cząsteczkami gazu, wówczas zdobywają ładunek dodatni równy ładunkowi elementarnemu. Zjawisko to zachodzi, gdv ciśnienie w przyrządzie jest rzędu kilku barów. Wnioski te stoją w sprzeczności z wynikami, otrzymanemi przez uczonych angielskich. Metoda, jaką stosowali ci ostatni, jest identyczna z metoda klasyczną wyznaczania stosunku e/m cząstek  $\alpha$  i  $\beta$ . Polega ona na wytwarzaniu w próżni wiązki atomów odskoku i odchylaniu wiązki tej w polu magnetycznem lub elektrycznem. Do pomiarów odchylenia niezbędne jest użycie kliszy fotograficznej. Ponieważ pęd atomu odskoku równa się pędowi cząstki «, wyrzuconej w przemianie, w której atom ten powstaje, przeto do wyznaczenia ładunku atomu odskoku wystarcza badanie odchylenia w polu magnetycznem.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) S. Ratner, C. R. 155, 1912.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) L. Wertenstein, C. R. de la Société Scientifique de Varsovie 8, 327, 1915.

<sup>3)</sup> M. Makower i S. Russ, Phil. Mag. 20, 875, 1915.

<sup>4)</sup> W. Makower i H. P. Walmsley, Phil. Mag. 29, 253, 1915.

<sup>5)</sup> A. B. Wood i W. Makower, Phil. Mag. 30, 811, 915.

Zachodzą tu trzy możliwości. Jeżeli atomy odskoku są nienaładowane, wówczas nie mogą się odchylać w polu magnetycznem. Jeśli ładunek ich równa się nabojowi elementarnemu, odchylenie ich powinno wynosić połowę odchylenia cząstek a. Wreszcie, jeżeli ładunek ich jest taki sam jak ładunek cząstek α, odchylenie atomów odskoku powinno być równe odchyleniu cząstek a. Wspomniani autorowie stosowali tę metodę do atomów odskoku Ra B (powstającego w przemianie  $\alpha$  Ra A) i Ra D (powstającego w przemianie  $\alpha Ra C'$ ). W obu przypadkach analiza prążków otrzymanych na kliszach prowadziła do potwierdzenia drugiej hipotezy, t. j. do wniosku, że atomy odskoku posiadają ładunek elementarny dodatni. Należy zaznaczyć, iż wspomniane doświadczenia pozostawiają wiele do życzenia z punktu widzenia nowoczesnej techniki próżniowej i nie jest rzeczą wykluczoną, że atomy odskoku ulegały zderzeniom z cząsteczkami gazu, zanim dobiegły do kliszy fotograficznej. Gdyby tak było, sprzeczność wspomnianych wyników z wynikami L. Wertensteina byłaby tylko pozorna. W tym stanie rzeczy wskazane było ponowne podjęcie tego zagadnienia. Najwłaściwszem wydawało się zastosowanie metody odchylenia w polu magnetycznem, w warunkach, które dawałyby pewność, że zderzenia między atomami odskoku, a cząsteczkami gazu nie zachodzą.

### Doświadczenia wstępne.

Pierwsze próbne doświadczenia robiłem nad odskokiem *Ra B*, posługując się przyrządem podobnym do przyrządu użytego przez Makowera i Walmsleya. Aparatura (rys. 1) składała się z rury



do pomp prozn.

Rys. I.

 $S \longrightarrow szlif; W \longrightarrow walec przymocowany do szlifu S; <math>K \longrightarrow szczelina; F \longrightarrow krążek$  metalowy.

mosiężnej, z jednej strony zamykanej szlifem S, z drugiej zaś znajdowało się odprowadzenie do pomp próżniowych. Do szlifu był przytwierdzony walec W, mający rowek. W rowku tym umieszczałem drut aktywowany w ciągu 10 minut w radonie, źródło promieniotwórcze zawierało zatem  $Ra \ A \ z$ niewielką tylko domieszką RaB i C. Atomy  $Ra \ B$ , wyrzucane w przemianie  $Ra \ A$ , zbie-

rałem na krążku, znajdującym się w odległości 4 cm od szczeliny K i 45 mm od drucika aktywowanego. Cały przyrząd był umieszczony między biegunami elektromagnesu. Drucik platynowy o średnicy 0,4 mm aktywowałem, jak zaznaczono wyżej, w ciągu 10 minut. Po

262

wyjęciu drucika z naczynia aktywacyjnego wkładałem go do rowka Ri szybko wsuwałem szlif do przyrządu, uprzednio włączając pole magnetyczne o natężeniu 14 000 gaussów. Po skończonem doświadczeniu, trwającem 15 minut, otwierałem przyrząd, wyjmowałem krążek i kładłem go na zwykła kliszę. Promienie a Ra C, powstającego z rozpadu atomów odskoku Ra B, osadzonych na receptorze, zaczerniały kliszę in situ. Już w pierwszych doświadczeniach otrzymywałem dwa prążki, z których jeden był śladem wiązki nieodchylonej, odchylenie zaś drugiego dowodziło, że był on śladem atomów odskoku posiadających elementarny ładunek dodatni. W doświadczeniach tych miałem zatem do czynienia zarówno z atomami naładowanemi, jak i nienaładowanemi. Oba prążki posiadały mniej więcej to samo natężenie i były bardzo rozmyte, co dowodziło, że atomy odskoku zderzały się z cząsteczkami gazu. W istocie ciśnienie nie spadało nigdy poniżej 0,001 mm Hg, tłumaczy się to tem, że przyrząd należało otworzyć przed doświadczeniem w celu umieszczenia aktywowanego drucika, ze względu zaś na krótki okres życia Ra A, doświadczenie trwało zbyt krótko, aby można było osiągnąć dość dobrą próżnię. Z tego powodu zbudowałem przyrząd, w którym przy wkładaniu drucika aktywowanego powietrze wchodziło tylko do małej części aparatury, reszta zaś przyrządu stale pozostawała pod próżnią.

Przyrząd użyty w doświadczeniach ostatecznych.

Zasadniczą częścią aparatury była szklana rura L (rys. 2), przedzielona kranem A, wewnątrz wydrążonym. Kran dzielił rurę na dwie nierówne części: lewą mniejszą, prawą większą; z lewej strony rura zamykała się korkiem szklanym N w kształcie nóżki lampowej, wchodzącym w głąb kranu. Na końcu nóżki wtopione były dwa druty platynowe, zakończone małemi rurkami, w które wkładało się drucik aktywowany D. Po prawej stronie w odległości I cm od wylotu kranu umieszczona była szczelina S, za nią znajdował się szlif C, do którego była przytwierdzona sztabka z oparciami dla kliszy. Sztabka była odległa od szpary S o 45 mm. Na prawym końcu rury umieszczone było okienko, przez które obserwowałem drucik aktywowany D. Dzięki temu okienku mogłem ustawiać drucik w ten sposób, by był równoległy do szczeliny i znajdował się w płaszczyźnie przechodzącej przez oś rury L. Do dokładniejszego nastawienia drucika służyła szpara w sztabce. Szpara ta była na tym samym poziomie, co szczelina S. Kran A, o średnicy 24 mm u dołu i 28 mm u góry, miał dwa otwory: jeden był wycięty wzdłuż łuku, obejmującego <sup>1</sup>/<sub>4</sub> część obwodu, drugi zaś – zwykły, okrągły odpowiadający rurce wylotowej. Kran zatem można było tak ustawić, aby przy wyjęciu korka szlifowanego N powietrze wchodziło tylko do lewej cześci aparatury, prawa zaś pozostawała nadał pod próżnią. Urządzenie to pozwalało

otrzymać podczas doświadczenia ciśnienie niższe od 0,0001 mm Hg(według manometru absolutnego K n u d s e n a). Kran A miał jeszcze połączenie z trzema butelkami dwulitrowemi, służącemi do szybkiego opróżniania lewej strony aparatury. Każda z butelek zaopatrzona była w oddzielny kran Przyrząd łączyło się zrazu z jedną butelką, następnie



Rys. 2.

 $A - kran; C - szlif; B - brzeg biegunów elektromagn.; D - drucik platynowy, służący do aktywacji; S - szczelina; L - rura; <math>K_1, K_2$  - naczynia D e w a ra; N - korek szlifowany w kształcie nóżki lampowej; O - okienko;  $A_1, A_2$  - kontakty elektryczne;

P --- Przekrój środkowy kranu A widziany zgóry.

wyłączało się ją i otwierało kran drugiej butelki i t. d. Ciśnienie w aparaturze malało wówczas w postępie geometrycznym: po wyłączeniu trzeciej butelki wynosiło 0,02 mm Hg. Do prawej i lewej części przyrządu były dolutowane naczynia Dewara, służące do wymrażania par rtęci i innych. Z prawej strony znajdowało się odprowadzenie do pomp próżniowych, lewą część można było również połączyć z pompami, omijając resztę aparatury. Do mierzenia ciśnienia używałem miarki M a c-Leoda i bezwzględnego manometru K n u d s e n a.

Po włożeniu drucika do aparatury należało go wyprażyć, aby pozbyć się adsorbowanych na nim gazów. W tym celu druty platynowe, wtopione do nóżki, były połączone z kontaktami A, i  $A_2$ , do których był doprowadzony prąd elektryczny. Drucik aktywowany znajdował się w odległości 3 mm od wylotu przeciwległego kranu A, odległość zaś od szczeliny S wynosiła 17 mm i od kliszy 62 mm; przy tych odległościach odchylenie naładowanej wiązki atomów odskoku jest niewielkie. Ze względu na to, że droga atomów odskoku (i cząstek a) nie przebiegała całkowicie w jednorodnem polu magnetycznem, trudno jest obliczyć dokładnie wielkość spodziewanego odchylenia x. Poniżej podaję je, zakładając, iż między źródłem i szczeliną pole równa się zeru, między szczeliną zaś a kliszą pole jest jednorodne o natężeniu 12 000 gaussów. a = x (2R - x), gdzie R jest promieniem krzywizny, x (odchylenie) jest bardzo małe w stosunku do R, zaś a = 45 mm jest odległością szczeliny od kliszy, zatem w przybliżeniu

$$a^2 = x \cdot 2R, x = \frac{a^2}{2R}, RH = \frac{mv}{c} = 800.000, H = 12.000$$
 G, zatem  $R = 66.5,$ 

 $x = \frac{20.25}{133} = 0.15$  cm (*m* – masa atomu, *v* – jego szybkość i *e* – ła-

dunek — dodatni — odskoku). Obliczenie to jest tylko przybliżone, co zresztą jest dla nas bez znaczenia, gdyż (jak łatwo widzieć) służy nam tylko do identyfikacji prążków. Należy jeszcze zaznaczyć, że cząstka «, której emisja powoduje odskok Ra D, ma promień krzywizny dwa razy mniejszy od promienia krzywizny odskoku, gdyż pęd jej jest równy pędowi odskoku, zaś ładunek dwa razy większy. Stąd też odchylenie wiązki cząstek a jest dwa razy większe od odchylenia atomów odskoku. Aby prążki odskoku i cząstek a nie zlewały się, należało dać szczelinę Sdostatecznie wąską i drucik dostatecznie cienki.

Dobre wyniki otrzymałem ze szczeliną szerokości 0,13 mm i drucikiem o średnicy 0,2 mm.

W przyrządzie tym badałem tylko atomy Ra D. Fotografję atomów odskoku Ra B otrzymujemy łatwo na zwykłej kliszy, gdy aktywność drucika, wynosi zaledwie I milicurie; w istocie, jak zaznaczałem, promienie  $\alpha Ra C$ , powstającego z Ra B zaczerniają łatwo kliszę. O wiele trudniej otrzymać obraz odskoku Ra D. Aktywność Ra D, powstającego z Ra C jest bardzo słaba, zatem promienie  $\beta$  wysyłane przez Ra Dumiejscowiony na kliszy, nie zaczerniają jej, same zaś atomy Ra Dnie mogą przebić emulsji zwykłej kliszy. Obraz odskoku Ra D można otrzymać tylko na kliszy S c h u m a n n a, na której warstwa światłoczuła posiada minimalne ilości żelatyny. Trzeba jednak zebrać o wiele większą ilość Ra C na druciku niż Ra A, by móc otrzymać na kliszy S c h u m a n n a prążek odskoku.

M a k o w e r otrzymał obraz odskoku *Ra D* mając na druciku aktywność wynoszącą 30 milicurie. Otrzymał on tę aktywność, aktywując drut w kapilarze zawierającej 300 milicurie radonu. W pracowni radjologicznej Warszawskiego Towarzystwa Naukowego miałem do rozpo-

rządzenia od 20 do 30 mc, zatem w zwykłem naczyniu aktywacyjnem otrzymywałem od 2 do 3 mc osadu radjoaktywnego. Ilość ta nie wystarczała do otrzymania fotografji odskoku. Skierowałem wówczas cały wysiłek na wynalezienie innego sposobu aktywowania, dającego możność zebrania w tych warunkach większej ilości radu C na druciku. Próbowałem sposobu aktywowania, używanego przez Rosenbluma w Paryżu. Rosenblum aktywował druciki w kapilarze zamkniętej rtecia. Drucik wsuwało się poprzez rtęć. Sposób ten niezupełnie mi odpowiadał, gdyż za każdem włożeniem drucika do kapilary dostawało się tam zbyt dużo powietrza i tem samem wydajność przyrządu znacznie malała. Dobre wyniki dała dopiero aktywacja drucika bezpośrednio w przyrządzie służącym do oczyszczania radonu. Do tej aparatury przytapiałem kilka rurek o średnicy 6 mm z końcami wyciagnietemi w kapilary o średnicy I mm. Do tych kapilar wtapiałem druciki platynowe o średnicy 0,2 mm. Następnie wypompowywałem powietrze z przyrządu i wpuszczałem do niego radon, dobrze oczyszczony z obcych par i gazów. Chcąc zebrać radon w odpowiedniej kapilarze, kondensowałem go przy pomocy ciekłego powietrza na ściankach rurki i wpychałem rtęcią radon do kapilary. Radon powinien być zmieszany z pewnym nadmiarem powietrza tak, aby całkowite ciśnienie podczas aktywacji było zbliżone do atmosferycznego. Inaczej bowiem odległość drucika od ścianek byłaby mniejsza od zasięgu odskoku Ra A i wszystkie atomy Ra A wbijałyby się zbyt głęboko w metal drutu, co jak zobaczymy niżej uniemożliwiałoby otrzymanie wyników poprawnych. Gdy zatem chciałem zaktywować drucik o długości 5-6 mm, pozostawiałem w przyrządzie nieco powietrza w ilości równoważnej 3-4 mm<sup>3</sup> pod normalnem ciśnieniem. Wydajność tego przyrządu dochodziła do 30%, z łatwością więc otrzymywałem na druciku od 6-9 milicurie Ra C. Ilość ta nie wystarczała jeszcze do otrzymania dość wyraźnego obrazu odskoku Ra D. Musiałem zatem powtarzać to samo doświadczenie z tą samą kliszą i w tych samych warunkach dwa lub trzy razy. Przyrząd mój był zresztą przystosowany do powtarzania doświadczeń w niezmiennych warunkach. Dzięki kranowi A próżnia przy zmianie drucika, bądź też przy wypompowywaniu powietrza z butelek, lub z lewej strony przyrządu, nie zmieniała się w prawej (większej) części aparatury.

### Przebieg doświadczeń.

Przedewszystkiem ustawiałem drucik platynowy D na poziomie szczeliny S i równolegle do niej. Następnie tak ustawiałem kran A, że prawa część aparatury oddzielona była od lewej, zakładałem kliszę i robiłem próżnię. Wypompowywałem powietrze w ciągu dwu dni. Na 10 godzin przed właściwem doświadczeniem zaczynałem wymrażanie par w przyrządzie ciekłem powietrzem.

Drucik aktywowałem w ciągu trzech godzin, otrzymywałem wówczas na nim Ra A, B, i C w równowadze. Po wyjęciu drucika z naczynia aktywacyjnego, mierzyłem jego aktywność gamma zapomocą kwarcu piezoelektrycznego i elektrometru kwadrantowego; wynosiła ona od 5 do 9 milic. (miałem od 20 do 30 mc radonu). Następnie wyjmowałem nóżkę N, wkładałem do rurek platynowych drucik aktywowany i szybko wsuwałem ja z powrotem do przyrządu, bacząc, by drucik po drodze nie dotknął ścianek naczynia. Wówczas otwierałem krany opróżnionych butelek. Zkolei nalewałem ciekłego powietrza do naczynia Dewara dla skroplenia par w lewej części przyrządu i włączałem na 1-2 minuty prad elektryczny ogrzewający drucik do 300-400 stopni C, w celu wyrzucenia adsorbowanego radonu i innych gazów; następnie łączyłem lewą część przyrządu z pompami próżniowemi, omijając resztę aparatury. Po upływie 15-20 minut wytwarzałem pole magnetyczne o natężeniu 12 000 gaussów i otwierałem kran A, by móc naświetlić kliszę. Próżnia w przyrządzie prawie się nie zmieniała, ciśnienie pozostawało niższe od 0,0001 mm Hg. Wobec tego, że fotografowanie rozpoczynałem po 20-30 minutach od chwili wyjęcia drucika z naczynia aktywacyjnego, Ra A, którego czas zaniku do połowy wynosi około 3 minut, nie odgrywał już żadnej roli i na kliszy otrzymywałem tylko obraz odskoku Ra D. Naświetlanie kliszy trwało siedemdziesiat minut.

### Wyniki i wnioski.

Na kliszy otrzymywałem trzy prążki: jeden odpowiadający wiązce promieni nieodchylonych w polu magnetycznem, drugi był obrazem odchylonej wiązki cząstek mających elementarny ładunek dodatni, trzeci zaś powstawał wskutek atakowania kliszy promieniami a. Najprostszą interpretacją istnienia prążka nieodchylonego byłoby przypisanie go działaniu atomów odskoku nienaładowanych. Należało jednak upewnić się, że prążek ten nie mógł powstać wskutek działania innych czynników np. światła lub promieni y. Ta ostatnia możliwość upada wobec faktu, że szpara wycięta była w blaszce grubości 0,5 mm, zatem tak cienkiej, że natężenie wiązki, przepuszczonej przez szpare było niemal takie same, jak natężenie tła, to jest promieni y przechodzacych przez blaszkę. Natomiast nie było wykluczone, że prążek powstał pod działaniem słabej wiązki światła. Światło to nie mogło pochodzić z zewnątrz, gdyż przyrząd był szczelnie osłonięty, jednakże słabe źródło światła istniało w samym przyrządzie, mianowicie szklane ścianki kranu A. które fluoryzowały pod wpływem cząstek α. Aby uniknąć fluorescencji wyłożyłem wnętrze kranu blachą ołowianą: prążek jednak ukazywał

się nadal, mógł on zatem być tylko obrazem wiązki nienaładowanych atomów odskoku Ra D. Dla dokładniejszego sprawdzenia tego wniosku zrobiłem jedno doświadczenie z kliszą do połowy zasłoniętą miką przezroczystą grubości 0,015 mm. Otrzymałem wówczas tylko na jednej połowie kliszy (rys. 5) obraz atomów odskoku nienaładowanych i naładowanych, prążek zaś odpowiadający promieniom a ukazał się na całej szerokości kliszy, oczywiście słabszy nieco po stronie zasłoniętej miką. Ta fotografja jest najlepszym dowodem istnienia w próżni nienaładowanych atomów odskoku Ra D. Prążek nieodchylony w dobrej próżni t. j. pod ciśnieniem 0,0001 Hg był zawsze ostry, natomiast rozmyty pod ciśnieniem wynoszącem od 0,004 do 0,006 mm Hg. Rozmycie to powstaje



Rys. 3. Obraz odskoku RaD nienaladowanego, naładowanego i cząstek z pod ciśnieniem o,ocoi mm Hg.



Rys. 4. Obraz odskoku RaD naładowanego i nienaładowanego pod ciśnieniem 0,005 mm Hg. Natężenie prążków odskoku jest jednakowe.



Rys. 5. Obraz odskoku RaD naładowanego i nienaładowanego pod ciśnieniem 0,0001 mmHg,0trzymany na kliszy do połowy zasłoniętej miką grubości 0,015 mm.

wskutek rozpraszania atomów odskoku przy zderzaniu się ich z cząsteczkami powietrza. Powstanie prążka drugiego, środkowego, przypisałem za Makowerem i Woodem naładowanym atomom odskoku, Prążek ten zawsze jest szeroki, przytem ze strony lewej, bliższej prążkowi zerowemu, jest ostry, z drugiej zaś strony - rozmyty. Lewa krawedź prążka środkowego wypada mniej więcej na połowie drogi między prążkami Skrajnemi, natomiast prawa jest o wiele bliższa obrazu wiązki promieni a. szerokość prążka świadczy o tem, że składają się na jego powstanie atomy o różnych prędkościach; przytem prędkość największa, której odpowiada ostra granica prążka, posiada w granicach błędu wartość teoretyczną, t.j. przepisaną przez prawo równości pędu atomu odskoku i cząstki a. Istnienie całego przedziału prędkości mniejszych od prędkości granicznej dowodzi, że atomy naładowane doznają straty prędkości w stopniu różnym dla różnych atomów. Przyczyny tej straty prędkości należy szukać w samym sposobie osadzenia substancji promieniotwórczej na drucie platynowym. Atomy radu A, B i C, wbijając się podczas aktywacji drucika w metal, osadzają się na różnych poziomach. Atomy odskoku Ra D, pochodzące z głębszych warstw osiągają mniejszą prędkość, gdyż tracą część energji przy przebijaniu się przez metal, odchylają się zatem bardziej w polu magnetycznem niż atomy, pochodzące z powierzchni drucika. Należy zatem spodziewać się wielkiego spadku szybkości,

różnego dla różnych atomów i wielkiego rozmycia prążka środkowego, a nawet nakładania się na prążek promieni «. Jest rzeczą możliwą, iż atomy radu D, pochodzące z głębokich warstw, mają energję zbyt małą, by zaczernić kliszę. Pod ciśnieniem niskiem rzędu 0,0001 mm Hg spadek prędkości atomów odskoku w źródle, różny dla różnych atomów, jest jedyną ważną przyczyną rozmycia się prążka środkowego. Pod wyższem ciśnieniem, wynoszącem 0,005 mm Hg rozproszenie atomów odskoku, wynikające ze zderzeń z cząsteczkami powietrza, przyczynia się również do rozlania się prążka odskoku naladowanego. Zaczernienie prążków odskoku jest zależne od ciśnienia panującego w aparaturze. Prążek odskoku nienaładowanego, otrzymany pod ciśnieniem 0,0001 mm Hg, jest o wiele ciemniejszy od prążka odskoku naładowanego, co dowodzi, że atomy odskoku w znacznej większości są nienaładowane (rys. 3). W miarę wzrostu ciśnienia obraz odskoku nienaładowanego rozjaśnia się; pod ciśnieniem 0,005 mm Hg zaczernienie prążków odskoku naładowanego i nienaładowanego zrównywało się (rys. 4). Zjawiska te tłumaczą się tem, iż w dobrej próżni (ciśnienie 0,0001 mm Hg) atomy odskoku zdobywają ładunek jedynie wskutek zderzeń się z atomami metalu, gdyż liczba napotkanych przez odskok cząsteczek powietrza jest bardzo mała, naladowane są zatem tylko atomy pochodzące z głębszych warstw metalu drucika, atomy mniej liczne i o mniejszej prędkości. Przy zwiększaniu ciśnienia, coraz to częściej atomy odskoku zderzają się po drodze z cząsteczkami gazu, wzrasta liczba naładowanych atomów, liczba zaś nienaładowanych zmniejsza się; pod ciśnieniem 0,005 mm Hg, przy którem droga swobodna jest rzędu I cm, liczba ich się wyrównywa (w przybliżeniu). Interpretacja ta jest całkowicie zgodna z poglądem L. W e rt e n s t e i n a, według którego ładunek atomu odskoku powstaje wskutek zderzeń tych atomów z atomami obcemi.

Po ukończeniu mojej pracy ukazała się w Nature<sup>1</sup>) wzmianka o doświadczeniach dokonanych przez Mac Gee. Autor ten, stosując metodę L. Wertensteina z pewnemi ulepszeniami, otrzymał wyniki sprzeczne z mojemi, zgodne zaś z wynikami Makowera i jego współpracowników. Wobec tego, że szczegółowy opis tej pracy nie ukazał się jeszcze w druku, nie mogę jej tu omówić. Pragnąłbym jednak zaznaczyć, iż w zagadnieniach tego rodzaju metoda fotograficzna jest pewniejsza od metody badania naboju całkowitego.

Niechaj mi jeszcze wolno będzie wyrazić podziękowanie p. prof. L.Wertensteinowi zażyczliwewskazówki udzielanemi w ciągu pracy.

Pracownia radjologiczna im. Mirosława Kernbauma.

Rękopis otrzymany dnia 23 stycznia 1932.

1) Mac Gee, Nature, 1931.

269



M. Wolfke i S. Ziemecki.

# Sur les propriétés optiques du nitrobenzène liquide au voisinage de son point de transformation.

O własnościach optycznych nitrobenzolu w okolicy jego punktu przemiany.

Streszczenie.

Autorowie dokonali pomiarów spółczynnika załamania i badali widmo Ramanowskie w okolicy punktu przemiany ciekłego nitrobenzolu. Spółczynnik załamania, jak wykazały pomiary dokonane trzema różnemi metodami, jest funkcją ciągłą temperatury. Nie dostrzeżono też żadnych zmian w widmie Ramanowskiem. Refrakcja molekularna, natomiast, (obliczona na podstawie cyfr J. M a z u r a) ujawnia wybitną nieciągłość. Autorowie wnioskują o zmianie struktury drobiny nitrobenzolu. Ciągłość spółczynnika załamania w dziedzinie nieciągłości stałej dielektrycznej, na pierwszy rzut oka paradoksalna, wiąże się z faktem, że nitrobenzol należy do cieczy wybitnie dwubiegunowych (dipolowych).

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dn. 17 lutego 1932.

M. Wolfke et J. Mazur<sup>1</sup>) ont trouvé un point de transformation dans le nitrobenzène liquide au  $9.5^{\circ}$  C, qui se manifeste, entre autres, par une discontinuité de la constante diélectrique, de la densité et de la polarisation diélectrique. La constante diélectrique, par exemple, égale à 38,15 à la température de  $9.6^{\circ}$  C, baisse rapidement jusqu'à la valeur 11,82 à 7,7° C.

Les différents travaux de ces auteurs ont été récemment résumés dans Zeitschr. f. Physik, 74, 110-126, 1932.

Il était naturel de vouloir élucider, si les propriétés optiques du même corps variaient d'une manière analogue dans cette région de température. C'est à cette étude que nous avons consacré le travail présent.

### I. Mesures de l'indice de réfraction.

Nous avons employé successivement trois méthodes différentes. Tout d'abord nous avons eu recours à la méthode du prisme creux (minimum de déviation). Le domaine de discontinuité étant facilement accessible, nous avons obtenu les températures basses tout simplement en utilisant une salle de cours non chauffée pendant quelques jours (les expériences furent executées au mois de janvier). Les premières mesures à une température de  $6-7^{\circ}C$  étant terminées, on chauffait les poëles, la température montait lentement, en augmentant d'environ d'un degré par heure; de temps en temps on mesurait alors l'indice. Remarquons que dans toutes les expériences ci-dessous on employait toujours du nitrobenzène d'une pureté très grande, préparé spécialement par M. le Dr. Mazur<sup>1</sup>). Le nitrobenzène était enfermé dans des ampoules de verre jaune-foncé, contenant par dessus le liquide de l'azote pur. Les ampoules ne furent ouvertes qu'au commencement d'une série d'expériences. Notons toutefois qu'en employant une préparation de Schering-Kahlbaum, qualifiée comme provenant du benzène cristallisé, nous avons trouvé le même indice de réfraction, qu'avec la préparation du Dr. Mazur.

Les premières mesures executées par la méthode du prisme montrèrent qu'il n'y a point de saut dans la valeur de l'indice de réfraction lorsqu'on traverse le domaine de discontinuité électrique. Restaient pourtant quelques doutes sur l'exactitude des nombres obtenus. Tout d'abord le thermomètre n'était qu'approché du prisme et non plongé dans le liquide. Puis il y avait à craindre une surfusion du liquide, qui fut laissé dans la salle pour la nuit et ainsi refroidi lentement jusqu'à la température de la salle; ajoutons que le liquide ne pouvait être agité dans le prisme. On crut devoir recommencer les mesures en employant une méthode permettant d'éviter tout doute sur la température et l'état du liquide. On songea alors à la méthode de T e r q u e m et T r a nn i n<sup>2</sup>), qui est une méthode de réflection totale. Dans cette méthode on plonge dans une cuve, contenant le liquide étudié, deux plaques planparallèles séparées par une couche mince de l'air (fig. 1). On observe

<sup>1)</sup> J. Mazur. Comp. Rend. de la Soc. Polon. de Phys. V, 192, 1930/31.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Terquem et Trannin, Journ. de Phys., IV, 232, 1875.

## SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU NITROBENZÈNE LIQUIDE 273

avec la lunette d'un spectromètre la lumière passant par le système des plaques, puis en tournant AB autour d'un axe vertical on mesure facilement le double angle limite.

Pour éviter toute possibilité de surfusion, on solidifiait d'abord le nitrobenzène (temp.  $5^{0}, 8 C$ ), puis on faisait les mesures de l'indice de réfraction à température montante. On se servait comme précédemment d'une salle de laboratoire suffisamment refroidie. Un agitateur



Fig. 1.

nickelé permettait d'entretenir une température uniforme dans toute la masse du liquide; cette masse était relativement considérable, le volume de la cuve étant d'environ 180 cm<sup>3</sup>. Un thermomètre, plongé dans le liquide, mesurait directement la température. Pendant les 5—6 minutes, que durait une mesure, la température augmentait ordinairement de  $o^0, 2$  C. La table ci-dessous contient les résultats des mesures faites par les deux méthodes. Ajoutons, que dans la méthode du prisme nous avons utilisé les quatre lignes d'hélium 6678, 5876, 5016, 4471 A. Nous avons obtenu pour toutes ces radiations la même marche du phénomène. Nous nous bornons à donner ici les nombres concernant la ligne jaune d'hélium.

Température	<i>n</i> par la méthode du prisme	n par la méthode de Terquem
6,4 <sup>0</sup> C	1.5589	
6,8	1.5587	
7,0	1.5586	I.5585
7,5	1.5581	_
8,3	1.5577	-
9,0	1.5576	—
IO,I	1.5570	I.5573
I3,2	1.5559	T 5540
15	-	1.554I
16,7	-	
TO	1.5530	

Table I. Indice de réfraction du nitrobenzènepour la ligne 5876 d'hélium.

Nous n'avions à notre disposition qu'un spectromètre donnant 1'; il en résultait que dans les mesures de l'indice nous ne pouvions obtenir 18 que quatre décimales, l'erreur de mesure comportant quelques unités de la dernière décimale. La comparaison des nombres (table I), obtenus par les deux méthodes à températures identiques, prouve la concordance des valeurs dans les limites des erreurs de mesure. Ajoutons aussi que nos nombres concordent bien avec ceux de  $F e u s s n e r^{1}$ ) et que la variation de l'indice est bien représentée par une ligne droite.

Pour pouvoir néanmoins pousser de précision plus loin et obtenir les quatre décimales exactes, nous avons eu recours au réfractomètre de Pulfrich que nous avons employé comme instrument différentiel utilisant la vis micrométrique, dont ces instruments sont pourvus. Notre réfractomètre, provenant des usines de Z e i s s, était pourvu d'un arrangement permettant de régler la température à  $0,1^{\circ}C$  près par la circulation de l'eau froide <sup>2</sup>). C'est par cette méthode que nous avons observé le changement de l'indice de réfraction entre  $6,6^{\circ}$  et 14,6<sup>o</sup>C pour 17 tem-



1) K. Feussner, Zeitschr. f. Phys., 45, 689, 1927.

<sup>2</sup>) On trouvera la description détaillée de ce dispositif dans la brochure de la Maison Carl Zeiss "Beschreibung und Anweisung zum Gebrauche des Refraktometers nach Pulfrich".

274

pératures différentes. Le résultat de cette recherche est représenté par le graphique de la fig. 2.

Les écarts d'une ligne droite ne surpassent point les erreurs expérimentales. Nous pouvons bien affirmer, que s'il y avait une discontinuité dans la variation de l'indice de réfraction, elle serait moindre que 1/10 du coefficient thermique de l'indice. Notons que pour l'interval considéré (6,6°-14,6°C) nous obtenons  $\frac{dn}{dt} = -0,00047$ , qui diffère peu de la valeur -0,00045, donnée par F e u s s n e r pour l'interval 20-27°C.

#### II. Réfraction moléculaire.

En adoptant pour la valeur de l'indice de réfraction à  $6,6^{\circ}C$  le nombre 1,5588, provenant de la mesure faite par la méthode de Terquem et en utilisant les données obtenues par le réfractomètre Pulfrich, nous avons pu calculer les valeurs de la réfraction meléculaire  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D}$ , al densité du nitrobenzène ayant pu être tirée des mesures de J. Mazur<sup>1</sup>).

On voit bien (fig. 3) que la courbe donnant la marche de la réfraction moléculaire présente une discontinuité nette au point de transformation à  $9.5^{\circ}C$ .

### III. Effet Raman.

Pour l'étude de l'effet R am a n nous avons modifié l'appareil construit antérieurement par un de nous<sup>2</sup>). Nous nous bornons ici à une description sommaire de l'arrangement expérimental. Le liquide étudié était



contenu dans un tube A de forme appropriée, plongé dans une cuve vitrée, contenant environ 5 litres d'eau (fig. 4). Pendant une expérience on maintenait une température constante en faisant circuler l'eau du

<sup>1)</sup> J. Mazur, C. R. Soc. Pol. Phys., V, 181, 1931.

<sup>2)</sup> S. Ziemecki, Bull. de l'Acad. Pol., ser. A, 1930, p. 309.



conduit de la ville et en intercalant sur le trajet de l'eau un serpentin métallique plongé dans un grand récipient d'eau (parfois c'était un tonneau contenant 100 litres d'eau); on entretenait dans le récipient une température constante en y mettant de temps en temps des morceaux de glace. On laissait entrer l'eau dans la cuve par une bifurcation (fig. 4,  $P_1$  et  $P_2$ ); les deux courants d'eau frappaient les parois, puis se rejoignaient en sortant par un tube unique central situé dans la partie supérieure de la cuve. Grâce à cet arrangement on put se passer d'un agitateur spécial. Ayant soin de régler convenablement la vitesse du courant d'eau on maintenait la température à peu près constante pendant des heures, les oscillations ne dépassant que quelques dixièmes du degré.

Au point de vue de la luminosité le dispositif employé est inférieur au dispositif de Wood, utilisé généralement dans les mesures de l'effet Raman. Mais l'emploi du dispositif de Wood, où le tube à liquide est proche de la lampe à mercure, comporte une trop grande incertitude sur la température pour pouvoir être utilisé dans un cas où le saut brusque de la constante diélectrique se produit dans un interval de moins de deux degrés. Il était évident que nous ne pouvions espérer d'obtenir un spectre bien riche en lignes. D'autant plus nous avons pris un soin spécial pour pouvoir déterminer exactement la position de chaque ligne. Dans ce but nous avons employé comme spectre de comparaison le spectre bleu d'argon, présentant des lignes nombreuses et bien nettes dans la partie du spectre étudiée. On calculait les  $1/\lambda^2$  pour faire l'interpolation, ce qui assure une grande exactitude. Ajoutons, qu'on employait un spectrographe de C. Leiss (petit modèle A) et qu'on se servait des plaques Ilford Golden Iso-Zenith (H. and D. 1400), qu'on a trouvé bien supérieures à toutes autres.

Dans ces conditions là nous avons obtenu pour le nitrobenzène à la température de 6°,4 C 13 lignes R a m a n dans la partie bleue et et bleue verte du spectre. Le temps d'exposition était I h. 30 m, la largeur de la fente du spectrographe — 0,04 mm. Immédiatement après on éleva

### SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU NITROBENZÈNE LIQUIDE 277

la température jusqu'à  $15^{\circ}C$  et on obtint pour la durée d'exposition d'une heure un spectre contenant II lignes, occupant exactement les mêmes places et ayant les mêmes intensités relatives, que les lignes obtenues antérieurement à la temp. de  $6.4^{\circ}C$ . Les deux lignes qui manquaient (21 685 et 21 455, voir le tableau II), étaient à peine perceptibles sur le cliché obtenu à température basse et il était évident qu'on les obtiendrait à température élevée en prolongeant le temps de poses. Il nous a paru inutile de reprendre la question directement, puisque nous avons trouvé toutes les 13 lignes parmi celles qui furent mesurées dans le nitrobenzene par A. Da die u et K. W. F. Kohlrausch<sup>1</sup>) à une température d'environ de  $20^{\circ}C^{2}$ ). Dans la table II nous avons assemblé nos valeurs et celles de Da die u et Kohlrausch.

of sizing

antes and a

G CERTERIA

white our

On abat

(LECO) LO

at to the

dia i di

@ 1120

Table	II.	Lign	e s	d e	Ra	m a	n	d u	nit	t r o	b e	n z	ene	d a	ns	5
l a	ра	rtie	ble	u e	e t	ble	e u	e-v e	ert	e	d u	sp	e c t	re.		

Dadie Kohlra (20 ±	u et ausch 3) °C	Woli Zier 6,	fke et mecki 4ºC	Dadie Kohlr (20±	eu et ausch 3)ºC	Wol Zie 6	fke et mecki ,4ºC
$I/\lambda  \mathrm{cm}^{-1}$	Intens.	$I/\lambda \mathrm{cm}^{-I}$	Intens.	$1/\lambda \mathrm{cm}^{-1}$	Intens.	$1/\lambda \text{ cm}^{-1}$	Intens.
22754	00			21 593	7	21 587	IO
22 517	00			21 529	0		
2 <b>2</b> 345	I	22 320	2	21 470	00	21 455	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> très faible
22 269	0			21 416	2	21 408	2
22 153	1/2	22 127	I	21 355	4	21 346	5
22 093	2	22 075	2	19 895	1/2	19844	I très large
21 941	3	21 927	4				Ŭ
21 839	3 large	21 823	3				
21 782	I	21 766	I				
21 700	$^{1}/_{2}$	21 685	¹∕₂ très faible				
21 657	I	21 644	2				

1) A. Dadieu et K. W. F. Kohlrausch: Monatshefte f. Chemie, 52, 379, 1929.

<sup>2</sup>) Dans le mémoire cité la température n'est pas donnée explicitement. Nous tenons à remercier Mr. le Prof. Kohlrausch, qui a cu l'obligeance de nous faire part, que dans ses expériences il entretenait une température de  $(20\pm 3)^{0}C$ .

On remarquera facilement que les différences entre les nombres de D a d i e u et K o h l r a u s c h et les nôtres sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales; l'évaluation des intensités est semblable. Les lignes 22 754, 22 517, 22 269, 21 529, qui n'ont pas apparu sur notre cliché, comptent parmi les plus faibles, qu'ont trouvées les auteurs cités. Ils n'est pas étonnant que ces lignes n'aient pas apparu dans nos conditions expérimentales.

Tout compte fait, le spectre R a m a n ne varie pas dans le domaine de transformation du nitrobenzène, au moins en ce qui concerne ses caractères généraux.

### IV. Discussion des résultats obtenus.

Il pourrait paraître paradoxe au premier regard, qu'on ait trouvé une continuité parfaite de l'indice de réfraction dans un domaine où il y a un saut brusque de la constante diélectrique, celle-ci diminuant rapidement de 68 % de sa valeur. Il importe pourtant de remarquer, que pour les liquides dipôles, auxquels appartient le nitrobenzène, il n'existe pas de relation directe entre la valeur de la constante diélectrique et l'indice de réfraction. Mentionnons enfin que des faits analogues jusqu'à un certain point ont été signalé par G. K u č e r a et C. F o r c h<sup>1</sup>). Ces auteurs ont trouvé par exemple, que l'indice de réfraction de l'alcool méthylique variait très peu dans le domaine de 0° à — 64°C, quoique la valeur de la constante diélectrique de ce corps augmente de 35 (0° C) à 58 (—100° C).

La discontinuité de la réfraction moléculaire, liée évidemment à la discontinuité de la densité du nitrobenzène, semble confirmer qu'on a affaire là à une transformation moléculaire de ce corps. La petite valeur de la chaleur de transformation (0,14 cal/gr), obtenue par W olf k e et M a z u r d'après les courbes d'échauffement, montre en tout cas, que cette transformation n'est pas accompagnée de changements profonds dans la structure de la molécule. Ce qu'explique l'invariabilité du spectre R a m a n. Ajoutons que dans le cas d'éther éthylique liquide R. B ä r<sup>2</sup>) n'a pu de même découvrir un changement de l'effet R a m a n aux environs des points de transformation.

Il mérite d'être remarqué, que G. W. Stewart<sup>1</sup>) a trouvé récemment des discontinuités de la diffraction des rayons X pour le nitrobenzène et pour l'éther éthylique au voisinage du point de transformation. Les changements ont été trouvés par Stewart bien plus notables dans

<sup>1)</sup> G. Kučera et C. Forch, Physik. Ztschr., 132, 1902.

<sup>2)</sup> R. Bär, Helvetica Physica Acta, IV, 366, 1931.

le cas d'éther, que dans le cas du nitrobenzène. Nous nous proposons d'étudier prochainement la réfraction de l'éther éthylique au delà de  $-100^{\circ}$  C, où elle n'a pas encore été étudiée jusqu'à présent.

### V. Résumé.

I. Nous avons mesuré l'indice de réfraction du nitrobenzène liquide dans l'interval de  $6^{0}.4-19^{0}C$  par trois méthodes différentes et avons constaté qu'il restait absolument continu, malgré le changement énorme subi dans ce domaine par la constante diélectrique.

II. Nous avons constaté une discontinuité de la réfraction moléculaire à  $9,5^{\circ}C$  et nous l'avons interpretée comme causée par le changement de la structure moléculaire.

III. Nous avons trouvé, que le spectre R a m a n ne subissait aucun changement perceptible, lorsqu'on passait par le point de transformation.

Ce travail a été subventionné partiellement par la Fondation Mianowski.

Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 17 février 1932.

1) G. W. Stewart Physical Review, 39, 176, 1932.


A. Melamid.

## Bemerkungen zur Quasiergodenhypothese.

Uwagi o hipotezie quasi-ergodycznej.

Streszczenie.

A. Rosenthal opublikował w r. 1914 pracę, której przedmiot stanowią rozważania nad hipotezą quasi-ergodyczną. Autor pragnie wykazać, że hipoteza ta wystarcza dla celów mechaniki statystycznej, t. zn., że można nią zastąpić hipotezę ergodyczną. Dowód Rosenthala zawiera jednak tak zasadnicze luki (jak to uzasadniłem poniżej w tekście niemieckim), iż wydaje się rzeczą możliwą, a nawet prawdopodobną, że twierdzenie, które Rosenthal usiłuje udowodnić, nie jest słuszne.

Chciałbym usprawiedliwić publikację tych uwag faktem, iż omawiana praca Rosenthala jest bardzo często cytowana przez różnych autorów.

Pozwolę sobie wreszcie zaznaczyć, że na jeden z błędów, wyszczególnionych w tekście niemieckim, zwrócił mi łaskawie uwagę prof. H. Steinhaus.

Instvtut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu J. Kaz. we Lwowie.

Rękopis otrzymany dn. 27 lutego 1932.

Wie bekannt, lautet die Quasiergodenhypothese folgendermassen: Die Phasenkurve eines ungestörten mechanischen Systems soll bei unbegrenzter Fortsetzung jedem Punkt der Energiefläche (der im Phasenraume einen physikalisch möglichen Zustand darstellt) beliebig nahe kommen.

A. Rosenthal<sup>1</sup>) versuchte zu beweisen, dass die Quasiergodenhypothese für die physikalischen Anwendungen ausreicht, d. h.,

<sup>1</sup>) A. Rosenthal, Aufbau der Gastheorie mit Hilfe der Quasiergodenhypothese, Ann. d. Phys. 43, 894, 1914. dass man auf Grund dieser Hypothese den Beweis führen kann, dass die Zeitmittelwerte durch die Scharmittelwerte ersetzt werden können. Da die genannte Arbeit von vielen Autoren zitiert wird, erscheint es nicht unzweckmässig, darauf hinzuweisen, dass der Rosenthalsche Beweis illusorisch ist und dass die Möglichkeit der Ausfüllung der im Beweise vorhandenen Lücken wenig wahrscheinlich erscheint.

Es soll nun im folgenden auf zwei prinzipielle Fehler des Rosenthalschen Beweises hingewiesen werden.

 $e_r$  und  $e_2$  bilden zwei auf der Energiefläche liegende isometrische Gebiete, wenn

$$\int_{a_{I}} \frac{I}{\sqrt{z \left(\frac{dq_{s}}{dt}\right)^{2} + z \left(\frac{dp_{s}}{dt}\right)^{2}}} dS = \int_{a_{2}} \frac{I}{\sqrt{z \left(\frac{dq_{s}}{dt}\right)^{2} + z \left(\frac{dp_{s}}{dt}\right)^{2}}} dS$$

 $(q_s$  bezeichnen — wie üblich — die generalisierten Koordinaten,  $p_s$  die generalisierten Impulse der materiellen Punkte).

Es sei T das Zeitintervall, in welchem die Bewegung des Phasenpunktes längs der Phasenkurve betrachtet wird, und  $t_1$  bzw.  $t_2$  die Verweilzeiten des Phasenpunktes in den Gebieten  $w_1$  bzw.  $w_2$ . Dann sollte die Gleichung

$$\lim_{T \to \infty} t_2 = I \tag{1}$$

gelten.

Wäre (1) bewiesen, dann liesse sich schon leicht der Beweis der Gleichheit der Schar- und Zeit-Mittelwerte erbringen.

Die Relation (I) wurde von Rosenthal in korrekter Weise für die Strömungsröhren bewiesen<sup>1</sup>). Von diesen Strömungsröhren soll dann ein Übergang zu äquivalenten<sup>2</sup>) und von diesen zu isometrischen Gebieten mit Hilfe mengentheoretischer Betrachtungen vollzogen werden. Eben dieser Übergang von äquivalenten zu isometrischen Gebieten enthält einen prinzipiellen Fehler, auf den im folgenden hingewiesen werden soll.

Es seien nun  $u_1$  und  $u_2$  zwei isometrische Gebiete. Mit Hilfe der Quasiergodenhypothese kann immer erreicht werden, dass dem Gebiete  $v_1$  ein äquivalentes Gebiet  $\overline{a_1}$  zugeordnet werden kann, so dass  $\overline{a_1}$  und  $v_2$  ein gemeinsames Teilgebiet haben. Es existiert also ein Gebiet i, welches sowohl in  $a_1$  als auch in  $v_2$  enthalten ist. Wir betrachten nun die Mengen  $(\overline{a_1} - \overline{a_2})$  und  $(\sigma_2 - \gamma)$ , die gewiss innere Punkte ent-

<sup>2</sup>) Zwei isometrische Gebiete heissen äquivalent, wenn das eine Gebiet in das andere durch zeitliche Strömung übergeht.

282

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) l. c. S. 899.

halten und für die wieder das Verfahren der Aufsuchung gemeinsamer Gebiete in der vorher angegebenen Weise fortgesetzt werden kann. Wenn dieses Verfahren bei einer weiteren *n*-maligen Fortsetzung abbricht, sind  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  zu einer stückweisen Deckung gebracht worden. Bricht es aber nicht ab, so soll es über die Grenzsummen aller Reste -  $\omega(\alpha_1)$ ,  $\Delta_{\alpha}(\alpha_2)$  fortgesetzt werden <sup>1</sup>). In diesem Punkte eben ist der Beweis fehlerhaft. Wie leicht zu sehen ist, kann im allgemeinen der Fall eintreten, dass die oben erwähnten Reste zwar ein positives Mass, jedoch keine innere Punkte haben.

Prof. H. Steinhaus hat mich freundlichster Weise auf einen zweiten Fehler aufmerksam gemacht, der den Übergang von den Strömungsröhren zu den äquivalenten Gebieten betrifft. Zwei äquivalente Gebiete  $R_1$  und  $R_2$  können wir als Summen von Strömungsröhren darstellen:

$$R_1 = \sum_{i=1}^{\infty} K_i^i,$$
$$R_2 = \sum_{n=1}^{\infty} K_i^2,$$

Da (I) für die Strömungsröhren gilt, so ist

$$\lim_{T \to \infty} \frac{t_i^1}{t_i^2} = 1, \qquad i = 1, 2, 3, \dots$$

wo  $t_i^1$  bzw.  $t_i^2$  die Verweilzeiten des Phasenpunktes in  $K_i^1$  bzw.  $K_i^2$  bezeichnen.

Nun liesse sich aber daraus nicht der Schluss ziehen, dass für die Verweilzeiten  $t_1$  bzw.  $t_2$  des Phasenpunktes in  $R_1$  bzw.  $R_2$  die Relation

$$\lim_{T=\infty}\frac{t_1}{t_2}=1$$

gelte.

Es folgt also aus der Bemerkung von Prof. Steinhaus, dass die Gültigkeit von (I) weder für isometrische noch für äquivalente Gebiete erbracht wurde.

Es sei noch bemerkt, dass unlängst eine tiefgehende Untersuchung von Birkhoff<sup>2</sup>) erschien, in welcher der Satz (1) unter der Voraussetzung die der Verfasser "strong transitivity" nennt, bewiesen wurde.

Institut für theoretische Physik der Universität Lemberg.

Eingegangen am 27. Februar 1932.

283

<sup>1)</sup> Näheres darüber vgl. S. 900 l. c.

<sup>2)</sup> G. D. Birkhoff, Proc. Nat. Acad., 17, 656, 1931.



A. Piekara.

## Uwagi do pracy W.S.Urbańskiego:

## "O stosowalności wzoru Clausiusa=Mosottiego do zawiesin".

Bemerkungen zur Arbeit von W. S. Urbański: "Über die Anwendbarkeit des Clausius-Mosottischen Gesetzes für die Emulsionen".

Zusammenfassung.

I. Meine Messergebnisse von 1928 (siehe Anm.<sup>2</sup>) im polnischen Texte), die damals nach dem Additivitätsgesetze berechnet worden waren, wurden von mir nach der Clausius-Mosottischen Formel überrechnet. Ebenso für flüssige (s. Anm.<sup>3</sup>), wie auch für feste (s. Anm.<sup>4</sup>) Emulsionen ergeben sich Abweichungen, die nicht zufällig, sondern regelmässig, nämlich von der Grösse der Emulsionskügelchen abhängig, auftreten (vgl. hierzu die beiden Fig. I der zitierten Arbeiten).

2. Die Messungen des Herrn Urbański bestätigen die meinigen nur teilweise, da die Methode seiner Arbeit die Änderung des Dispersitätsgrades seiner Suspensionen nicht gestattete.

3. Die Abweichungen von dem C.-M. Gesetz versuchte er auf rein geometrischem Wege zu deuten. Solche Interpretation ist aber, wie ich gezeigt habe (s. Anm.<sup>4</sup>)), irrtümlich, weil die geometrischen Einflüsse auf die DK der dispersen Systeme von dem Dispersitätsgrade unabhängig, dagegen die Abweichungen von der C.-M. Formel von dem Dispersitätsgrade stark abhängig sind. Überdies sind die ersteren der Grössenordnung nach 10<sup>-5</sup>, dagegen die zweiten der Grössenordnung nach 10<sup>-2</sup>. Die Ansicht, welche diese Abhängigkeit der Wirkung der Grenzflächen-Trennungsschichten zuschreibt, gewinnt eine neue Bestätigung in der Arbeit von L. Havestadt und R. Fricke (s. Anm.<sup>6</sup>)).

Eingegangen am 11. März 1932.

P. Urbański w wyżej przytoczonej pracy<sup>1</sup>) przelicza moje dawniejsze wyniki doświadczalne, oraz zajmuje się ich interpretacją. Skłania mnie to do poczynienia następujących uwag:

I. Moje wyniki doświadczalne z r. 1928<sup>2</sup>) (obliczane wówczas według prawa addytywności), przeliczyłem w obecnych pracach według wzoru Clausiusa-Mosottiego, uogólnionego dla dowolnych stałych dielektrycznych faz emulsyj; tak dla emulsyj ciekłych<sup>3</sup>), jak i stałych<sup>4</sup>) otrzymałem odstępstwa od prawa C-M. Ponieważ p. Urbański twierdzi, że w niektórych wypadkach pomiary zgadzają się dobrze ze wzorem C-M, w innych dają wartości  $\varepsilon$  mniejsze, lub większe od teoretycznych, chciałbym tu podkreślić, że odstępstwa te nie są przypadkowe, lecz zupełnie prawidłowe, mianowicie zależne od wielkości kuleczek emulsji (por. oba rysunki I dwu ostatnio cytowanych prac).

2. Pomiary p. Urbańskiego tylko częściowo potwierdzają moje wyniki, ponieważ jego metoda doświadczalna nie pozwalała na zbadanie zależności st. diel. od stopnia rozproszenia.

3. Według p. Ur bańskiego odstępstwa od prawa C.-M. mają swe źródło w czynnikach geometrycznych. Stojąc na tem stanowisku, dochodzi p. Urbański do wniosku, wyrażonego zdaniem (l. c. str. 176): "Póki czynniki geometryczne, ograniczające prawo C.-M., nie są pokonane, nie można z pomiarów st. diel. zawiesin znaleźć odpowiedzi na tak ciekawe kwestje, jak wpływ stopnia rozproszenia, rola warstwy granicznej i t. d." Powyższe stoi w oczywistej sprzeczności z wynikami mojej pracy (l. c.), w której wykazałem, że:

a) wpływ czynników geometrycznych na st. diel. (wzajemne oddziaływanie kulek) w drobnoziarnistych emulsjach jest rzędu  $\frac{1}{10} \cdot \frac{\partial^2}{\partial}$  (p. wzór (18)) ,t. j. 10<sup>-5</sup> natomiast odstępstwa od wzoru C.-M. są rzędu  $\delta$ , t. j. 10<sup>-2</sup> (p. tamże rys. 1);

b) wpływ czynników geometrycznych na st. diel. układu nie zależy od stopnia rozproszenia, natomiast odchylenia od prawa C.-M. od stopnia rozproszenia zależą i to w wysokim stopniu.

- <sup>2</sup>) A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. III, 313 i 327, 1928.
- 3) A. Piekara, Acta Phys. Pol. 1, 155, 1932.
- 4) A. Piekara, Acta Phys. Pol. r, 135, 1932.

<sup>5</sup>) L. Havestadt i R. Fricke, ZS. f. Anorg. u. allg. Chem. 188, 357. 1930. [S. 389: Der durchweg beobachtete zeitliche Abfall der *DEK* bei amorphen Oxydhydraten wäre dann ganz entsprechend so zu deuten, dass auch hier infolge der Teilchenvergrösserung eine Oberflächenverkleinerung eintritt (Anm. unter dem Text: Vgl. hierzu auch A. Piekara, Koll.-Zeitschr. 49 (1929), 97)].

<sup>1)</sup> P. w zeszycie nin ejszym str. 165.

Z tego powodu wyraziłem pogląd, że za zjawiska te odpowiedzialne być muszą warstewki graniczne. Dodam tutaj, że pogląd ten zyskał nowe poparcie w doświadczeniach L. Ha vestadta i R. Frickego<sup>5</sup>) nad st. diel. różnych hydratów, którzy znaleźli, że w miarę zwiększania się cząstek zawiesiny, (starzenie się hydratu), st. diel. maleje.

Rękopis otrzymany dn. 11 marca 1932.







Jeneralne Przedstawicielstwo: D/H A. GANTZ, WARSZAWA, Przeskok 2



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 Uniworsytetu Warszawskiego).

Prix d'abonnement des "Acta Physica Polonica" — 50 zł. pol. (5.50 \$) par volume. Annonces (prix par numéro): 3º page de couverturo — 25 zl. par <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de page, 4º page de couverture — 50 zl. par <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de page. Intérieur du numéro: 25 zl. par <sup>1</sup>/<sub>4</sub> 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 Hoža.